

# ANNALEN DER PHYSIK

Gegründet 1799 durch F. A. C. Gren und fort-  
geführt durch L. W. Gilbert, J. C. Poggendorff,  
G. und E. Wiedemann, P. Drude, W. Wien

Der ganzen Reihe 395. Band

Kuratorium:

F. Paschen	M. Planck	R. Pohl
A. Sommerfeld	M. Wien	E. Warburg

Unter Mitwirkung  
der Deutschen Physikalischen Gesellschaft  
herausgegeben von

E. GRÜNEISEN, Marburg/L.

M. PLANCK, Berlin



LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH

Im Jahre 1929 erscheinen die Bände 1, 2 und 3 mit je 8 Heften. Der Abonnements-  
preis beträgt pro Band Rm. 28.— zuzüglich Rm. 1.40 für Porto bei direkter Zusendung  
für das Inland und Rm. 2.— für das Ausland. Redaktionsschluß am 8. Oktober 1929.

# Inhalt

	Seite
H. Bethe - Stuttgart, Termenaufspaltung in Kristallen. (Mit 8 Figuren)	133
Ostap Stasiw - Gießen, Messungen des bei der Totalreflexion in das zweite Mittel eindringenden Lichtes. (Mit 7 Figuren)	209
F. Klaiber - Erlangen, Elektrisches und optisches Verhalten von Halbleitern. I. Halleffekt und Leitfähigkeit des Schwefelsilbers. (Mit 7 Figuren)	229
Gustav Barth - Dresden, Einfluß der Entgasung der Kathode auf den Kathodenfall. (Mit 6 Figuren)	253
G. J. Sizoo - Eindhoven, Über die effektive und die reversible Permeabilität. (Mit 5 Figuren)	270
Berichtigung aus Bd. 1, Heft 4, 1929 zu der Arbeit: H. Feder - Würzburg, Beitrag zur $h$ -Bestimmung	276

Die Redaktion der Annalen wird von den auf der Titelseite genannten Herren besorgt. Es wird gebeten, Manuskripte an Herrn **Geh.-Rat Prof. Dr. E. Grünelsen, Marburg/L., Malnzer Gasse 33**, einzusenden.

Die Redaktion bittet, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft können die Annalen zu einem Vorzugspreis beziehen.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Abhandlungen ist die Mitteilung beizufügen, daß eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzuzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Bei den **Zitaten** wolle man die Abkürzungen der Zeitschriftentitel nach dem Verzeichnis wählen, welches jedem Jahrgang der „Physikalischen Berichte“ vorangestellt ist.







# ANNALEN DER PHYSIK

5. FOLGE, 1929, BAND 3, HEFT 2

## *Termaufspaltung in Kristallen*

*Von H. Bethe*

(Mit 8 Figuren)

Der Einfluß eines elektrischen Feldes von vorgegebener Symmetrie (Kristallfeld) auf ein Atom wird wellenmechanisch behandelt. Die Terme des Atoms spalten auf in einer Weise, die von der Symmetrie des Feldes und vom Drehimpuls  $l$  (bzw.  $j$ ) des Atoms abhängt.  $s$ -Terme spalten allgemein,  $p$ -Terme in Feldern von kubischer Symmetrie *nicht* auf. Für den Fall, daß die einzelnen Elektronen des Atoms separat behandelt werden dürfen (aufgehobene Wechselwirkung im Atom), werden zu jedem Term im Kristall die Eigenfunktionen nullter Näherung angegeben; aus diesen ergibt sich eine für den Term charakteristische Gruppierung der Elektronendichte nach den Symmetrieachsen des Kristalls. — Die Größe der Termaufspaltung bewegt sich in der Ordnung einiger hundert  $\text{cm}^{-1}$ . — Bei tetragonaler Symmetrie kann ein quantitatives Maß für die Abweichung von der kubischen Symmetrie definiert werden, welches eindeutig die stabilste Elektronenanordnung im Kristall bestimmt.

### § 1. Einleitung

Für die Wellenmechanik der Kristalle bieten sich von vornherein zwei Ausgangspunkte: Entweder wir behandeln den Kristall als fertiges Ganzes, beschreiben ihn also etwa durch ein räumlich-periodisches Potentialfeld und Eigenfunktionen von derselben räumlichen Periodizität, auf deren Modulation durch die feinere Struktur der im Kristall enthaltenen Atome wir erst in zweiter Linie eingehen. Dieser Weg ist vor allem von Bloch<sup>1)</sup> zur Behandlung der elektrischen Leitfähigkeit verwendet worden und erscheint als besonders angemessen im Falle weitgehend „freier“ Elektronen. Andererseits kann man vom freien Atom ausgehen und dessen Störung im Kristall analog zum Verfahren von London und Heitler<sup>2)</sup> behandeln, man wird dies Verfahren vor allem zur Berechnung von Gitterenergie, Gitterabständen usw. benutzen können.

1) F. Bloch, Ztschr. f. Phys. **52**, S. 555. 1929.

2) F. London u. W. Heitler, Ztschr. f. Phys. **44**, S. 455. 1927.

Eine Störung des freien Atoms beim Einfügen in einen Kristall ist aus zweierlei Ursachen zu erwarten: Einerseits wird das Atom in Elektronenaustausch mit den anderen Atomen des Kristalls treten, d. h. seine Permutationsgruppe wird geändert. Dieser Austauscheffekt wird ganz analog zu behandeln sein wie in einem Molekül, höchstens besteht ein rein quantitativer Unterschied bezüglich der Anzahl der Nachbarn, mit denen ein Austausch stattfinden kann. Andererseits wirkt auf das Atom im Kristall ein von den übrigen Atomen herrührendes elektrisches Feld von bestimmter Symmetrie, welches die Richtungsentartung des freien Atoms aufhebt. In dieser verschiedenen räumlichen Symmetrie ist der *qualitative* Unterschied zwischen dem Molekülproblem und dem Kristallproblem zu suchen. Wir wollen in dieser Arbeit die durch die Symmetrie des Kristalls bedingten spezifischen Störungen des freien Atoms behandeln, ohne vorerst auf die Elektronenaustauschphänomene zwischen den Atomen des Kristalls einzugehen; gleichzeitig wollen wir damit einen Ausgangspunkt für die Behandlung der letzteren schaffen.

Ein elektrisches Feld von bestimmter Symmetrie wird eine Aufspaltung der Terme des ungestörten Atoms verursachen, die analog ist zur Starkeffektaufspaltung und charakteristisch sein wird eben für die Symmetrie des Feldes, d. h. für die Symmetrie der Lage des Atoms im Kristall. Die Anzahl der Komponenten, in die ein Term des freien Atoms aufspaltet, wächst mit abnehmender Symmetrie. Der Betrag der Aufspaltung kann von sehr verschiedener Größenordnung sein, und man wird je nachdem drei Fälle zu unterscheiden haben.

1. Starkeffektaufspaltung im Kristallfeld *groß* gegen den Abstand *verschiedener* Multipletts: Die Beeinflussung des Atoms durch das Kristallfeld überwiegt die Wechselwirkung der Elektronen im Atom und hebt ihre Kopplung in erster Näherung auf. Wir gehen dann aus von einem Modell des freien Atoms, bei dem nur die Besetzungszahlen der durch Hauptquantenzahl  $n_i$  und Azimutalquantenzahl  $l_i$  (des Einzelelektrons) charakterisierten Quantenzellen vorgegeben, dagegen die Term-aufspaltung infolge der Austauschentartung außer acht gelassen ist. (Die elektrostatischen Wirkungen der Elektronen aufeinander können wir etwa nach der Hartreeschen Methode des self-consistent field einbeziehen.)

In *erster* Näherung berücksichtigen wir dann die Störung der einzelnen, außerhalb von abgeschlossenen Schalen befindlichen Elektronen durch das Feld der anderen Atome im Kristall, d. h. die möglichen Einstellungen des Bahndrehimpulses  $l_i$  des einzelnen Elektrons gegenüber den Kristallachsen, und die hierdurch bedingte „Starkeffektaufspaltung“ der Terme des Atoms. In *zweiter* Näherung wäre dem Elektronenaustausch innerhalb des Atoms Rechnung zu tragen; hierdurch findet im allgemeinen eine weitere Termaufspaltung statt, deren Größenordnung natürlich dem Abstand verschiedener Multipletts des freien Atoms entspricht. Schließlich bedingt die Wechselwirkung zwischen Bahndrehimpuls und Spin nochmals in üblicher Weise die Multiplettaufspaltung.

2. Kristallaufspaltung von *mittlerer* Größe, d. h. *klein* gegen den Abstand *verschiedener* Multipletts, aber *groß* gegen die Termdifferenzen eines und desselben Multipletts. In diesem (wohl meist zutreffenden) Fall ist auszugehen von dem freien Atom *mit* Berücksichtigung der Termaufspaltung durch Austauschentartung, aber *ohne* Berücksichtigung der Wechselwirkung von Spin und Bahn. Sodann wäre dieses Atom in den Kristall einzusetzen und die Einstellungen seines Gesamtbahndrehimpulses  $l$  zu den Achsen des Kristalls sowie die zugehörigen Termwerte zu untersuchen, und schließlich die Wechselwirkung zwischen Spin und Bahn bei festgehaltener Orientierung der letzteren im Kristall.

3. Kristallaufspaltung *klein* gegen den Termabstand *innerhalb* eines Multipletts. Das vollkommen „fertige“ Atom mit Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen Elektronenbahnen und Spin wird der Störung durch das elektrische Feld des Kristalls unterworfen. Dabei stellt sich der Gesamtdrehimpuls  $j$  des Atoms relativ zu den Kristallachsen ein, und nicht mehr, wie in Fall 1 und 2, der Bahndrehimpuls, weil dieser jetzt mit dem Spin fest verkoppelt bleibt, während die Kopplung in Fall 1 und 2 durch das Kristallfeld aufgehoben wird.

Wir werden folgende Quantenzahlen zur Beschreibung der Starkeffekt-Aufspaltung benutzen:

- $\lambda$  azimutale Kristallquantenzahl zur Kennzeichnung der Einstellung des Bahndrehimpulses des Atoms im Kristall.
- $\lambda_i$  azimutale Kristallquantenzahl des einzelnen (*iten*), Elektrons.

$l_i$  gewöhnliche azimutale Quantenzahl des einzelnen Elektrons im freien Atom.

$\mu$  innere Kristallquantenzahl (Einstellung des Gesamtdrehimpulses  $j$  des Atoms im Kristall).

Da es sich bei den Kristallquantenzahlen im allgemeinen um keine „echten“ Quantenzahlen handelt, die etwa als Drehimpuls um eine Achse oder ähnlich gedeutet werden könnten, sondern nur um die Unterscheidung verschiedener gruppentheoretischer Darstellungseigenschaften der einzelnen Terme, so schreiben wir sie nicht als Zahlen, sondern als griechische Buchstaben.

Ein Atom ist dann in den drei oben erwähnten Fällen charakterisiert durch folgende Quantenzahlen:

1. Große Kristallaufspaltung:  $n, l_i, \lambda_i, \lambda, \mu$ .
2. Mittlere Kristallaufspaltung:  $n, l_i, l, \lambda, \mu$ .
3. Kleine Kristallaufspaltung:  $n, l_i, l, j, \mu$ .

Zunächst werden wir die drei möglichen Fälle — Einstellung des Bahnimpulses des Einzelektrons, des gesamten Bahnimpulses oder des Gesamtdrehimpulses des Atoms im Kristall — gemeinsam behandeln und die jeweilige Anzahl der Aufspaltungskomponenten eines Terms bei gegebenem Drehimpuls (Darstellung der Drehgruppe) und gegebener Symmetrie der Lage des Atoms im Kristall gruppentheoretisch berechnen. Dabei wird der Fall der Einstellung eines halbzahligen Gesamtdrehimpulses (zweideutige Darstellung der Drehgruppe) gesondert zu behandeln sein. Hierauf werden wir die zu den einzelnen Aufspaltungskomponenten gehörigen winkelabhängigen Faktoren der Eigenfunktionen nullter Näherung angeben, wie sie für Austauschrechnungen benötigt werden. Dann werden wir die drei durch die Größenordnung der Kristallaufspaltung unterschiedenen Fälle einzeln diskutieren, und dabei besondere Rücksicht auf die Symmetrie der Elektronendichteverteilung nehmen. Schließlich werden wir für Ionenkristalle die Größe der Aufspaltung berechnen.

## I. Gruppentheoretische Lösung

### § 2. Gang der Lösung

Die Schrödingersche Differentialgleichung des freien Atoms ist bekanntlich invariant gegenüber beliebigen Drehungen des Koordinatensystems sowie gegenüber einer Inversion am

Kern (und gegenüber Vertauschung der Elektronen, die uns aber vorerst nicht interessiert). Ihre Substitutionsgruppe<sup>1)</sup> ist u. a. die Drehungsgruppe der Kugel, welche je eine irreduzible Darstellung von der Dimension  $2l + 1$  besitzt ( $l = 0, 1, 2 \dots$ ).

Setzen wir nun das Atom in einen Kristall hinein, so reduziert sich die Symmetrie des Potentialansatzes von Kugelsymmetrie auf die Symmetrie der Lage, welche das Atom im Kristall einnimmt, z. B. bei Einfügung in einen Kristall vom NaCl-Typ auf kubisch-holoedrische, beim ZnS-Typ auf kubisch-hemiedrische Symmetrie. Die Substitutionsgruppe der Schrödingerschen Differentialgleichung für das betrachtete Atom umfaßt nur mehr solche Symmetrioperationen, welche die Lage des Kerns des betrachteten Atoms ungeändert lassen und gleichzeitig den ganzen Kristall in sich überführen (Symmetriegruppe des Kristallatoms). Der Weg, eine solche Verminderung der Symmetrie zu behandeln, ist allgemein von Wigner angegeben worden. Man hat einfach die zu einem bestimmten Term des ungestörten Atoms gehörige Darstellung der ursprünglichen Substitutionsgruppe als Darstellung der neuen Substitutionsgruppe, welche ja eine Untergruppe der früheren ist, auszureduzieren, und erhält damit Anzahl und Vielfachheit der Terme, in welche der betrachtete ungestörte Term bei der vorgenommenen Verminderung der Symmetrie zerfällt. Dabei ist es bekanntlich ganz belanglos, ob die Störung klein oder groß und überhaupt von welcher Form sie im einzelnen ist, ob man die Störungsenergie nur in erster oder in beliebig hoher Ordnung berechnet: Die Feststellung einer bestimmten *Symmetrie* des Störungspotentials genügt vollkommen.

Um die  $2l + 1$ -dimensionale Darstellung der Drehgruppe praktisch als Darstellung einer bestimmten Kristallsymmetriegruppe (z. B. der Oktaedergruppe) auszureduzieren, verwenden wir den fundamentalen Satz der Gruppentheorie: Jede reduzible Darstellung einer Gruppe läßt sich auf eine und nur eine Weise in ihre irreduziblen Bestandteile zerlegen, dabei ist der Charakter jedes Gruppenelements in der reduziblen Darstellung gleich der Summe der Charaktere, die dem Element in den irreduziblen Bestandteilen zukommen. Wir müssen also den Charakter jeder Symmetrioperation des Kristalls, welche den Atomkern in seiner Lage beläßt, kennen: einerseits in den

1) E. Wigner, Ztschr. f. Phys. 43. S. 624. 1927.



seits. Dabei bilden die reinen Drehungen einen Normalteiler der Gruppe. Aus jeder Klasse reiner Drehungen geht durch Multiplikation mit der Inversion am Atomkern eine Klasse von Spiegelungen oder Drehspiegelungen hervor.

Denn, nehmen wir an,  $C$  sei eine Klasse des aus den reinen Drehungen bestehenden Normalteilers  $N$ , d. h., wenn  $X$  irgend ein Element des Normalteilers:

$$X^{-1} C X = C .$$

$J$  sei die Inversion, welche natürlich mit jeder Drehung vertauschbar ist ( $J^2 = E$ ). Dann folgt zunächst, daß  $C$  auch eine Klasse in der ganzen Gruppe bildet:

$$(J X)^{-1} C J X = C .$$

Ferner bildet aber auch  $J C$  eine Klasse der Gruppe:

$$X^{-1} J C X = J C ,$$

w. z. b. w. (Vgl. das Beispiel im folgenden Paragraphen.)

Die Gruppe besteht also aus genau doppelt so vielen Elementen in genau doppelt so vielen Klassen wie der erwähnte Normalteiler, und besitzt demnach doppelt so viele Darstellungen wie dieser, nämlich erstens die positiven Darstellungen, in welchen die Inversion durch die Einheitsmatrix dargestellt wird und die Spiegelungsklasse  $J C$  denselben Charakter hat wie die Drehklasse  $C$ , zweitens die negativen Darstellungen, bei denen die Inversion durch die negative Einheitsmatrix dargestellt wird und bei Multiplikation einer Klasse  $C$  mit der Inversion der Charakter sich mit  $-1$  multipliziert. Man sieht sofort durch Vergleich mit der Definition Wigners und v. Neumanns<sup>1)</sup>: Ein positiver Term des freien Atoms zerfällt in einer Lage von holodrischer Symmetrie in lauter positive, ein negativer in lauter negative Kristallterme. Im übrigen braucht man sich um die Inversion nicht weiter zu kümmern, sondern nur die Darstellungen der Kugeldrehgruppe als Darstellungen der aus den reinen Drehungen des Kristalls um den Atomkern bestehenden Gruppe auszureduzieren, welche wir als Kristalldrehgruppe (tetragonale, hexagonale Drehgruppe) bezeichnen wollen.

Durch Fortfall der Hälfte aller Symmetrieelemente und der Hälfte aller Symmetrieklassen entsteht aus der holodrischen

1) E. Wigner u. J. v. Neumann a. a. O. S. 91.



eine hemiedrische Symmetriegruppe, vorausgesetzt, daß die übrig bleibenden Elemente eine Gruppe bilden. Gehört die Inversion auch zu den Elementen der *hemiedrischen* Symmetriegruppe, so kann man wie bei holoadrischer Symmetrie schließen und die Betrachtung auf die aus reinen Drehungen bestehenden Elemente der Gruppe beschränken. Die Aufspaltung eines Terms des freien Atoms liefert dann im allgemeinen *mehr* Komponenten als bei holoadrischer Symmetrie. Ist die Inversion *nicht* Element der hemiedrischen Symmetriegruppe, so kann man die hemiedrische Gruppe durch Multiplikation mit der Inversion zur holoadrischen Symmetriegruppe ergänzen, wobei wie oben jeder Klasse der hemiedrischen Gruppe *zwei* Klassen der holoadrischen entsprechen. Also entspricht jede hemiedrische Symmetriegruppe, welche die Inversion nicht enthält, Klasse für Klasse dem aus den reinen Drehungen bestehenden Normalteiler der holoadrischen Gruppe, hat also auch genau dieselben Darstellungen wie dieser. (Der Normalteiler selbst bildet natürlich auch eine hemiedrische Symmetriegruppe, die wir als Dreh-Hemiedrie bezeichnen können, daneben sind aber auch andere Hemiedrien ohne Inversionszentrum denkbar.)

Nun wollen wir eine Darstellung einer hemiedrischen Symmetriegruppe positiv-gleich einer Darstellung der Drehhemiedriegruppe nennen, wenn entsprechende Klassen der beiden Gruppen durchweg denselben Charakter besitzen. Negativ gleich wollen wir zwei Darstellungen der Gruppen nennen, wenn nur die Drehklassen der hemiedrischen Symmetriegruppe genau den gleichen Charakter haben wie die entsprechenden Klassen der Drehhemiedriegruppe, die Charaktere der Spiegelungsklassen der hemiedrischen Symmetriegruppe dagegen entgegengesetzt gleich sind den Charakteren der entsprechenden Drehklassen in der vergleichsweise herangezogenen Darstellung der Drehhemiedriegruppe.

Ein Term des freien Atoms spaltet bei einer hemiedrischen Symmetrie der Lage des Atoms im Kristall, bei welcher dieses kein Inversionszentrum bildet, in genau ebensoviele Komponenten auf wie bei der zugehörigen holoadrischen Symmetrie. Die Darstellungen der Terme, die aus einem positiven Terms des freien Atoms in einer Lage von hemiedrischer Symmetrie entstehen, sind dabei positiv-gleich den irreduziblen Darstellungen der Kristalldrehgruppe (Drehhemiedrie), welche



man durch Ausreduktion derjenigen Darstellung der Kugeldrehgruppe erhält, die zu dem Term des freien Atoms gehört. Aus einem negativen Term des freien Atoms dagegen entstehen in einer Lage von hemiedrischer Symmetrie Terme, deren Darstellungen negativ-gleich den entsprechenden Darstellungen der Kristall-Drehgruppe sind.

Nunmehr gehen wir an die Betrachtung einzelner Symmetriegruppen.

#### § 4. Kubisch-holoedrische Symmetrie (z. B. NaCl, Ca in $\text{CaF}_2$ )

Wir nehmen an, daß sämtliche Drehachsen und Spiegelebenen der kubisch-holoedrischen Symmetrie durch den Kern des betrachteten Atoms hindurchgelegt werden können. Die 24 reinen Drehungen der kubisch-holoedrischen Symmetriegruppe, welche mit den Drehungen der Oktaedergruppe identisch sind, ordnen sich in 5 Klassen:

*E* Identität.

$C_2$  Drehungen um die drei 4zähligen Achsen (Würfelkanten) um  $\pi$  (3 Elemente).

$C_3$  Drehung um die 4zähligen Achsen um  $\pm \frac{\pi}{2}$  (6 Elemente).

$C_4$  Drehungen um die sechs 2zähligen Achsen (Flächendiagonalen des Würfels) um  $\pi$  (6 Elemente).

$C_4$  Drehungen um die vier 3zähligen Achsen (Würfel-diagonalen) um  $\pm \frac{2\pi}{3}$  (8 Elemente).

Durch Multiplikation mit der Inversion entstehen hieraus:

*J* Inversion.

$JC_2$  Spiegelung an den zu den 4zähligen Achsen senkrechten Ebenen (3 Elemente).

$JC_3$  Drehspiegelung an den 4zähligen Achsen (Drehung um  $\pm \frac{\pi}{2}$  + Spiegelung an der zur Achse senkrechten Ebene) (6 Elemente).

$JC_4$  Spiegelung an den durch je eine 4zählige und eine dazu senkrechte 2zählige Achse gelegten Ebenen (6 Elemente).

$JC_5$  Drehung um die 3zählige Achse (6zählige Drehspiegelachse) um  $\pm \frac{\pi}{3}$  mit gleichzeitiger Spiegelung an der zur Achse senkrechten Ebene (8 Elemente).

Die aus 24 Elementen bestehende Oktaedergruppe besitzt also fünf irreduzible Darstellungen. Die Quadratsumme der Dimensionen aller Darstellungen muß gleich der Anzahl der Gruppenelemente sein; wir müssen also 24 als Summe von 5 Quadraten darstellen. Die einzige Möglichkeit ist die Zerlegung:

$$24 = 3^2 + 3^2 + 2^2 + 1^2 + 1^2.$$

D. h. die Oktaedergruppe besitzt zwei dreidimensionale, eine zweidimensionale und zwei eindimensionale Darstellungen. Jeder Term des ungestörten Atoms von höherer als dreifacher Richtungsentartung muß also im Kristall von kubisch-holoedrischer Symmetrie aufspalten. Um nun die Charaktere der Darstellungen der Oktaedergruppe zu berechnen, gehen wir aus von der Formel<sup>1)</sup>:

$$h_i h_k \chi_i \chi_k = \chi_l \sum c_{ikl} h_l \chi_l.$$

Die Produkte je zweier Klassen sind:

$$\begin{aligned} C_2^2 &= 3E + 2C_2 & C_2 C_3 &= C_3 + 2C_4 \\ C_3^2 &= 6E + 2C_2 + 3C_5 & C_2 C_4 &= 2C_3 + C_4 \\ C_4^2 &= 6E + 2C_2 + 3C_5 & C_2 C_5 &= 3C_5 \\ C_5^2 &= 8E + 8C_2 + 4C_5 & C_3 C_4 &= 4C_2 + 3C_5 \\ & & C_3 C_5 &= C_4 C_5 = 4C_3 + 4C_4 \end{aligned}$$

Daraus ergeben sich die folgenden Charakterensysteme.

Tabelle 1

Darstellung	Klasse				
	$E$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$C_5$
$\Gamma_1$	1	1	1	1	1
$\Gamma_2$	1	1	-1	-1	1
$\Gamma_3$	2	2	0	0	-1
$\Gamma_4$	3	-1	1	-1	0
$\Gamma_5$	3	-1	-1	1	0

1) A. Speiser, Theorie der Gruppen. 2. Aufl. S. 171.

In der  $2l + 1$ -dimensionalen Darstellung der Drehgruppe entsprechen den Klassen der Oktaedergruppe gemäß dem Ende von § 2 die folgenden Charaktere:

Klasse  $E$  Drehung um  $\Phi = 0$   $\chi_E = 2l + 1$

$$,, C_2 \text{ u. } C_4 ,, ,, \Phi = \pi \chi_2 = \chi_4 = \frac{\sin\left(l + \frac{1}{2}\right)\pi}{\sin \frac{\pi}{2}} = (-)^l$$

$$,, C_3 ,, ,, \Phi = \frac{\pi}{2} \chi_3 = \frac{\sin\left(\frac{l}{2} + \frac{1}{4}\right)\pi}{\sin \frac{\pi}{4}} = (-)^{\left[\frac{l}{2}\right]}$$

$$,, C_5 ,, ,, \Phi = \frac{2\pi}{3} \chi_5 = \frac{\sin\left(\frac{2l}{3} + \frac{1}{3}\right)\pi}{\sin \frac{\pi}{3}}$$

$$= \begin{cases} 1, & \text{wenn } l = 3m \\ 0, & ,, \quad l = 3m + 1 \\ -1, & ,, \quad l = 3m + 2. \end{cases}$$

Im einzelnen entsprechen den Darstellungen der Kugeldrehgruppe, die in der folgenden Tabelle aufgeführten Charaktere der einzelnen Klassen der Oktaedergruppe, aus denen sich die rechts verzeichneten Zerlegungen in irreduzible Darstellungen der Oktaedergruppe ergeben:

Tabelle 2

Charaktere der Klassen der Oktaedergruppe in der $2l + 1$ -dimensionalen Darstellung der Drehgruppe						Zerlegung der $2l + 1$ -dimensionalen Darstellung der Drehgruppe in irreduzible Darstellungen der Oktaedergruppe	Anzahl der Terme
$l$	$E$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$C_5$		
0	1	1	1	1	1	$\Gamma_1$	1
1	3	-1	1	-1	0	$\Gamma_4$	1
2	5	1	-1	1	-1	$\Gamma_3 + \Gamma_5$	2
3	7	-1	-1	-1	1	$\Gamma_2 + \Gamma_4 + \Gamma_5$	3
4	9	1	1	1	0	$\Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$	4
5	11	-1	1	-1	-1	$\Gamma_3 + 2\Gamma_4 + \Gamma_5$	4
6	13	1	-1	1	1	$\Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + 2\Gamma_5$	6
12	25	1	1	1	1	$2\Gamma_1 + \Gamma_2 + 2\Gamma_3 + 3\Gamma_4 + 3\Gamma_5$	11

$S$ - und  $P$ -Term des ungestörten Atoms spalten demnach nicht auf, wenn man das Atom in eine Lage von kubisch-holo-

edrischer Symmetrie in einem Kristall bringt. Von  $D$ -Term ab spaltet *jeder* Term auf, und zwar allgemein in höchstens so viele Komponenten wie die azimutale Quantenzahl  $l$  angibt, also in weniger Komponenten, als beim Starkeffekt im homogenen Feld auftreten.<sup>1)</sup> Für  $l = 12$  (allgemein für  $l = 12m$ ) sind die Charaktere aller Klassen der Oktaedergruppen gleich  $+1$ , nur der Charakter des Einheitslements  $= 25$  ( $24m + 1$ ). Also enthält die 25-dimensionale Darstellung der Drehgruppe, als Darstellung der Oktaedergruppe ausreduziert, genau einmal die reguläre Darstellung und noch einmal die identische Darstellung dieser Gruppe extra. (In der regulären Darstellung sind ja alle Charaktere Null, nur der des Einheitslements gleich der Anzahl der Gruppenelemente, hier 24.) Generell folgt, daß die  $2(12m + k) + 1$ -dimensionale Darstellung der Drehgruppe  $m$  mal die reguläre Darstellung der Oktaedergruppe enthält und dazu die gleichen Darstellungen wie die  $2k + 1$ -dimensionale Darstellung der Drehgruppe. Reduziert man die  $24m - (2k + 1)$ -dimensionale Darstellung aus, so fehlen gerade die Bestandteile der  $2k + 1$ -dimensionalen Darstellung an der  $m$ -fachen regulären Darstellung.

*Anmerkung:* Fast das gleiche Problem wie das in diesem Paragraphen und in §§ 12, 13 behandelte hat bereits Ehlert<sup>2)</sup> von einer ganz anderen Seite her gelöst. Es handelt sich bei ihm um die Aufsuchung von Kernschwingungsfunktionen mit vorgegebenem Hundschen Symmetriecharakter bezüglich Vertauschung der Protonen eines Moleküls vom Typ  $\text{CH}_4$ . Dies führt u. a. auf die Untersuchung der Transformation von Kugelflächenfunktionen bei Vertauschung der Eckpunkte eines Tetraeders. Diese Vertauschungen bilden eine kubisch-hemiedrische Gruppe, welche die Klassen  $E$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $3C_2$  und  $8C_3$  der holodrischen Gruppe umfaßt. Sieht man mit Ehlert von den Vertauschungen ab, welche einer Spiegelung entsprechen, so ergeben sich drei mögliche Symmetriecharaktere  $\{1234\}$  bzw.  $\{123\}4$  bzw.  $\{12\}\{34\}$  der Eigenfunktion, welche den Darstellungen  $\Gamma_1$  und  $\Gamma_2$  bzw.  $\Gamma_4$  und  $\Gamma_5$  bzw.  $\Gamma_3$  der Oktaedergruppe korrespondieren. Die Anzahl der Kugelfunktionen  $l$ ter Ordnung vom Symmetriecharakter  $\{1234\}$  ergibt sich z. B., wenn wir die Anzahlen der Terme mit den Darstellungseigenschaften  $\Gamma_1$  und  $\Gamma_2$  (bezüglich Drehungen des Oktaeders) addieren, welche aus einem Term des ungestörten

1) Wenn bei der Ausreduktion zwei Terme mit gleicher Darstellung auftreten, so sind diese natürlich trotzdem verschieden, ebenso wie ihre Eigenfunktionen verschiedene Winkelabhängigkeit im einzelnen besitzen und nur bei den speziellen Symmetrioperationen des Kristallatoms sich in gleicher Weise transformieren. Darüber vgl. §§ 11, 18, 22.

2) W. Ehlert, Ztschr. f. Phys. 51. S. 8. 1928.

Atoms mit der azimutalen Quantenzahl  $l$  bei kubischer Symmetrie entstehen. Ebenso ist die Anzahl der Funktionen mit dem Charakter  $\{12\}\{34\}$  gleich der doppelten Anzahl der Terme  $\Gamma_3$ , weil zu jedem solchen Term zwei Eigenfunktionen gehören und die Anzahl der Funktionen mit dem Symmetriecharakter  $\{123\}4$  gleich dreimal der Gesamtzahl der Terme mit den Darstellungen  $\Gamma_4$  und  $\Gamma_5$ . Auf diese Weise erhält man *sofort* die bei Ehlert angegebenen Anzahlen der Eigenfunktionen mit bestimmtem Symmetriecharakter. Für die Aufstellung der Eigenfunktionen selbst ist allerdings die Ehlertsche Methode wohl vorzuziehen (vgl. §§ 12, 13).

### § 5. Hexagonale, tetragonale und rhombische (holoedrische) Symmetrie

a) Die *hexagonale* Symmetriegruppe umfaßt 12 reine Drehungen, die sich in 6 Klassen ordnen:

$E$  Identität.

$C_2$  Drehung um die hexagonale Achse um  $\pi$  (1 Element).

$C_3$  Drehung um die hexagonale Achse um  $\pm \frac{2\pi}{3}$  (2 Elemente).

$C_4$  Drehung um die hexagonale Achse um  $\pm \frac{\pi}{3}$  (2 Elemente).

$C_5$  Drehung um eine der drei 2zähligen Kristallachsen um  $\pi$  (3 Elemente).

$C_6$  Drehung um eine der drei zu den vorigen senkrechten 2zähligen Achsen um  $\pi$  (3 Elemente).

Dazu kämen die durch Multiplikation mit der Inversion entstehenden 6 Spiegelungs- bzw. Drehspiegelungsklassen, um die wir uns aber nicht zu kümmern brauchen (§ 3). Die Dimensionen der 6 Darstellungen ergeben sich aus der Zerlegung von 12 in die Summe von 6 Quadraten, die nur in der Form

$$12 = 2^2 + 2^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2$$

möglich ist: Es gibt vier eindimensionale und zwei zweidimensionale Darstellungen der hexagonalen Drehgruppe; also muß bereits der  $P$ -Term eines freien Atoms aufspalten, wenn das Atom in eine Lage von hexagonal-holoedrischer Symmetrie in einem Kristall gebracht wird.

Die Produkte von je zwei Klassen ergeben:

$$\begin{aligned}
 C_2^2 &= E & C_2 C_3 &= C_4 \\
 C_3^2 &= C_4^2 = 2E + C_3 & C_3 C_4 &= C_3 \\
 C_5^2 &= C_6^2 = 3E + 3C_3 & C_2 C_5 &= C_6 \\
 C_3 C_4 &= 2C_2 + C_4 & C_2 C_6 &= C_5 \\
 C_5 C_6 &= 3C_2 + 3C_4 & C_3 C_5 &= C_4 C_6 = 2C_5 \\
 & & C_3 C_6 &= C_4 C_5 = 2C_6
 \end{aligned}$$

Daraus erhält man als Charaktere der irreduziblen Darstellungen der hexagonal-holoedrischen Gruppe:

Tabelle 3

	$E$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$C_5$	$C_6$
$\Gamma_1$	1	1	1	1	1	1
$\Gamma_2$	1	1	1	1	-1	-1
$\Gamma_3$	1	-1	1	-1	1	-1
$\Gamma_4$	1	-1	1	-1	-1	1
$\Gamma_5$	2	2	-1	-1	0	0
$\Gamma_6$	2	-2	-1	1	0	0

In der  $2l + 1$ -dimensionalen Darstellung der Kugeldrehgruppe kommen den Klassen der hexagonalen Drehgruppe gemäß § 2, Ende, die folgenden Charaktere zu:

$$\chi_E = 2l + 1$$

$$\chi_2 = \chi_5 = \chi_6 = (-)^l$$

$$\chi_3 = \frac{\sin \frac{2l+1}{3} \pi}{\sin \frac{\pi}{3}} = \begin{cases} 1, & \text{wenn } l = 3m \\ 0, & 3m + 1 \\ -1, & 3m + 2 \end{cases}$$

$$\chi_4 = \frac{\sin \frac{2l+1}{6} \pi}{\sin \frac{\pi}{6}} = \begin{cases} 1, & \text{wenn } l \equiv 0 \text{ oder } 2 \pmod{6} \\ 2, & \text{„ } l \equiv 1 \pmod{6} \\ -1, & \text{„ } l \equiv 3 \text{ oder } 5 \pmod{6} \\ -2, & \text{„ } l \equiv 4 \pmod{6} \end{cases}$$

Im einzelnen ergibt sich

Tabelle 4

Charaktere der Klassen der hexagonalen Drehgruppe in der $2l+1$ -dimensionalen Darstellung der Kugeldrehgruppe							Zerlegung der $2l+1$ -dimensionalen Darstellung der Drehgruppe in irreduzible Darstellungen der hexagonalen Drehgruppe	Anzahl der Terme
	$E$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$C_5$	$C_6$		
0	1	1	1	1	1	1	$\Gamma_1$	1
1	3	-1	0	2	-1	-1	$\Gamma_2 + \Gamma_6$	2
2	5	1	-1	1	1	1	$\Gamma_1 + \Gamma_5 + \Gamma_6$	3
3	7	-1	1	-1	-1	-1	$\Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5 + \Gamma_6$	5
4	9	1	0	-2	1	1	$\Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + 2\Gamma_5 + \Gamma_6$	6
5	11	-1	-1	-1	-1	-1	$\Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + 2\Gamma_5 + 2\Gamma_6$	7
6	13	1	1	1	1	1	$2\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + 2\Gamma_5 + 2\Gamma_6$	9

Die  $2(6m+k)+1$ -dimensionale Darstellung der Drehgruppe enthält  $m$  mal die reguläre und außerdem dieselben Darstellungen der hexagonalen Gruppe wie die  $2k+1$ -dimensionale Darstellung der Kugeldrehgruppe. Der  $2l+1$ -fach entartete Term des freien Atoms spaltet, wie man leicht nachrechnet, im hexagonalen Kristall in  $\left[\frac{4}{3}l\right]+1$  Terme auf, wovon  $2\left[\frac{l}{3}\right]+1$  Terme einfach, die übrigen  $\left[\frac{2l-1}{3}\right]+1$  zweifach entartet sind.

b) Die tetragonale Symmetriegruppe enthält 8 Drehungen in 5 Klassen:

$E$  Identität.

$C_2$  Drehung um die tetragonale Achse um  $\pi$ .

$C_3$  Drehung um die tetragonale Achse um  $\pm \frac{\pi}{2}$  (2 Elemente)

$C_4$  Drehung um eine dazu senkrechte 2-zählige Achse um  $\pi$  (2 Elemente).

$C_5$  Drehung um die Winkelhalbierenden der vorigen Achsen um  $\pi$  (2 Elemente).

Die Gruppe besitzt vier eindimensionale und eine zweidimensionale Darstellung, die Charaktere sind:

Tabelle 5

Charaktere der tetragonalen Drehgruppe

	$E$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$C_5$
$F_1$	1	1	1	1	1
$F_2$	1	1	1	-1	-1
$F_3$	1	1	-1	1	-1
$F_4$	1	1	-1	-1	1
$F_5$	2	-2	0	0	0

Die Charaktere der tetragonalen Drehungen in der  $2l+1$ -dimensionalen Darstellung der Kugeldrehgruppe sind (§ 2):

$$\chi = 2l + 1$$

$$\chi_2 = \chi_4 = \chi_5 = (-)^l$$

$$\chi_3 = (-)^{\left[\frac{l}{2}\right]}$$

Daraus ergibt sich die Zerlegung der  $2l+1$ -dimensionalen Darstellung der Kugeldrehgruppe in irreduzible Darstellungen der tetragonalen Drehgruppe allgemein wie folgt:

Tabelle 6

Wenn  $l = 4\lambda \quad | \quad 4\lambda + 1 \quad | \quad 4\lambda + 2 \quad | \quad 4\lambda + 3,$   
so ist enthalten die Darstellung  $(F_i) \dots (n_i)$  mal:

$F_1$	$\lambda + 1$	$\lambda$	$\lambda + 1$	$\lambda$
$F_2$	$\lambda$	$\lambda + 1$	$\lambda$	$\lambda + 1$
$F_3$	$\lambda$	$\lambda$	$\lambda + 1$	$\lambda + 1$
$F_4$	$\lambda$	$\lambda$	$\lambda + 1$	$\lambda + 1$
$F_5$	$2\lambda$	$2\lambda + 1$	$2\lambda + 1$	$2\lambda + 2$

Man überzeugt sich leicht, daß hierdurch die Charakterbeziehungen erfüllt sind. Allgemein spaltet der  $2l+1$ -fach entartete Term des freien Atoms in  $\left[\frac{3}{2}l\right] + 1$  Terme auf, von denen  $\left[\frac{l+1}{2}\right]$ -Terme zweifach entartet und  $2\left[\frac{l}{2}\right] + 1$ -Terme einfach sind.

c) *Rhombische Symmetrie.* Die 4 Drehungen (Identität und Drehung um jede der drei Achsen um  $\pi$ ) bilden je eine Klasse für sich. Die Gruppe besitzt vier eindimensionale Dar-



stellungen, jeder Term des freien Atoms spaltet *vollkommen* auf in  $2l + 1$  *einfache* Terme. Dasselbe geschieht bei noch niedrigerer Symmetrie.

#### § 6. Einstellung eines halbzahligen Drehimpulses im Kristall. Zweideutige Gruppendarstellungen

Wenn die Starkeffektaufspaltung im Kristall klein ist gegen den Abstand der Terme eines und desselben Multipletts des freien Atoms, so stellt sich der *Gesamtdrehimpuls*  $j$  des Atoms im Kristall ein (jede Komponente eines Multipletts spaltet einzeln auf) (§ 1, Fall 3). Besitzt nun das in den Kristall ein-  
zufügende Atom *gerade* Termmultiplizität (ungerade Ordnungszahl), so ist der Drehimpuls  $j$  halbzahlig, ebenso wie auch für ein einzelnes Elektron, und es gehört zu ihm eine *zweideutige* Darstellung der räumlichen Drehgruppe. Der Drehung um eine beliebige Achse um den Winkel  $\Phi$  kommt nämlich der Charakter:

$$(2) \quad \chi(\Phi) = \frac{\sin(j + \frac{1}{2})\Phi}{\sin \frac{1}{2}\Phi}$$

zu, ganz analog zu Formel (1).  $j + \frac{1}{2}$  ist aber ganzzahlig, und deshalb wird:

$$\sin(j + \frac{1}{2})(\Phi + 2\pi) = \sin(j + \frac{1}{2})\Phi,$$

während früher bei ganzzahligem  $l$ :

$$\sin(l + \frac{1}{2})(\Phi + 2\pi) = -\sin(l + \frac{1}{2})\Phi$$

galt. Da aber für den Nenner gilt:

$$\sin \frac{1}{2}(\Phi + 2\pi) = -\sin \frac{1}{2}\Phi,$$

so folgt für halbzahlige  $j$ :

$$\chi(2\pi, \pm) \Phi = -\chi(\Phi).$$

Jeder Charakter ändert bei Zufügung einer Drehung um  $2\pi$  sein Vorzeichen, d. h. jeder Charakter ist zweideutig. Auch der Charakter der identischen Drehung kann entweder:

$$\chi(0) = 2l + 1$$

oder:

$$\chi(2\pi) = -(2l + 1)$$

betragen. Eindeutig ist nur der Charakter der Drehung um eine beliebige Achse um  $\pi$ ,

$$\chi(\pi) = \chi(3\pi) = 0$$

und allgemein gilt:

$$\chi(\Phi) = \chi(4\pi - \Phi).$$

Eine derartige zweideutige Darstellung der Kugeldrehgruppe kann natürlich nur zweideutige Darstellungen der Kristalldrehgruppen als irreduzible Bestandteile enthalten. Um diese zweideutigen Darstellungen zu erhalten, machen wir die Fiktion, der Kristall ginge bei Drehung um irgendeine Achse um  $2\pi$  nicht in sich über, sondern erst bei Drehung um  $4\pi$ . Wir definieren also ein neues Gruppenelement  $R$ , die Drehung um  $2\pi$  (um irgendeine Achse) und ergänzen die Elemente der Kristalldrehgruppe durch diejenigen, welche durch Multiplikation mit  $R$  aus ihnen entstehen. Wir wollen die so entstehende Gruppe, welche doppelt so viele Elemente enthält wie die ursprüngliche, als *Kristalldoppelgruppe* bezeichnen und fragen nach ihren irreduziblen Darstellungen. Damit ist unser Ziel erreicht, jedes Element der einfachen Gruppe durch *zwei* Matrizen (eine zweideutige Matrix) darzustellen. Dieser Weg entspricht etwa der Konstruktion der Riemannschen Fläche zur Untersuchung mehrdeutiger Funktionen.

Die Doppelgruppe umfaßt mehr, aber nicht doppelt so viele Klassen wie die einfache. Denn die Drehung um  $\Phi$  um eine bestimmte Achse gehört bei der Doppelgruppe im allgemeinen nicht in dieselbe Klasse wie die Drehung um die gleiche Achse um  $2\pi \pm \Phi$ ; denn die Charaktere der beiden Drehungen sind ja in den reduzierbaren Darstellungen der Doppelgruppe<sup>1)</sup> verschieden. Ausgenommen hiervon ist der Fall  $2\pi - \Phi = \Phi = \pi$ ,  $\chi(\Phi) = 0$ . Alle Drehungsklassen der einfachen Kristalldrehgruppe, welche Drehungen um  $\pi$  enthalten, entsprechen also je *einer*, alle anderen je *zwei* Klassen der Doppelgruppe. Dies werden wir bei Untersuchung der einzelnen „Doppelgruppen“ bestätigt finden.

### § 8. Die tetragonale Doppelgruppe

Die *einfache* Gruppe der tetragonalen Drehungen läßt sich vollständig aufbauen aus den beiden Elementen

$A$  = Drehung um die tetragonale Achse um  $\pi/2$ ,

$B$  = Drehung um irgendeine zweizählige Achse um  $\pi$ , wobei für die einfache Gruppe  $A^4 = B^2 = E$  gilt.

Es umfaßt die Klasse

---

1) Die zweideutigen Darstellungen der Drehgruppe sind ja reduzible Darstellungen der Kristalldoppelgruppen.

$E$  der einfachen Gruppe das Element  $E = A^4$

$C_2$  „ „  $A^2$

$C_3$  die Elemente  $A, A^3$

$C_4$  „ „  $B, A^2 B,$

$C_5$  „ „  $AB, A^3 B,$

$(AB)^2 = E.$

Wir erwarten, daß in der Doppelgruppe den Klassen  $E$  und  $C_3$  der einfachen Gruppe je zwei, den übrigen je eine Klasse entspricht. Die Doppelgruppe erhalten wir, indem wir nunmehr

$$A^4 = B^2 = R, \quad R^2 = E$$

setzen.  $R$  ist vertauschbar mit allen übrigen Elementen der Gruppe. Man erhält folgende Klassen der Doppelgruppe:

$E$

$R$

$$C_2 = A^2, A^6$$

$$C_3' = A, A^7$$

$$C_3'' = A^3, A^5$$

$$C_4 = B, A^2 B, A^4 B = RB = B^3, A^6 B = (A^2 B)^3$$

$$C_5 = AB, A^3 B, A^5 B, A^7 B.$$

Die 16 Elemente der Doppelgruppe ordnen sich also in 7 Klassen, zur Feststellung der Dimensionen der irreduziblen Darstellungen ist 16 in eine Summe von 7 Quadraten zu zerlegen:

$$16 = 2^2 + 2^2 + 2^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2.$$

Aus den Relationen zwischen den Klassen:

$$R^2 = E$$

$$RC_2 = C_2$$

$$RC_3' = C_3''$$

$$RC_3'' = C_3'$$

$$RC_4 = C_4$$

$$C_5 = C_5$$

$$C_2^2 = 2(E + R)$$

$$C_2 C_3' = C_2 C_3'' = C_3' + C_3''$$

$$C_2 C_4 = 2C_4$$

$$C_2 C_5 = 2C_5$$

$$C_3'^2 = C_3''^2 = 2E + C_2$$

$$C_3' C_3'' = 2R + C_2$$

$$C_3' C_4 = C_3'' C_4 = 2C_5$$

$$C_3' C_5 = C_3'' C_5 = 2C_4$$

$$C_4^2 = C_5^2 = 4E + 4R + 4C_2$$

$$C_4 C_5 = 4C_3' + 4C_3''$$

folgt für die Charaktere der irreduziblen Darstellungen der tetragonalen Doppelgruppe das Schema der Tab. 7: Die ersten 5 Darstellungen sind die eindeutigen, die letzten beiden die zweideutigen Darstellungen der tetragonalen Drehgruppe.

Tabelle 7  
Charaktere der tetragonalen Doppelgruppe

	$E$	$R$	$C_2$	$C_3'$	$C_3''$	$C_4$	$C_5$
$\Gamma_1$	1	1	1	1	1	1	1
$\Gamma_2$	1	1	1	1	1	-1	-1
$\Gamma_3$	1	1	1	-1	-1	1	-1
$\Gamma_4$	1	1	1	-1	-1	-1	1
$\Gamma_5$	2	2	-2	0	0	0	0
$\Gamma_6$	2	-2	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	0
$\Gamma_7$	2	-2	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	0

Wir haben noch die zweideutigen Darstellungen der Kugeldrehgruppe als Darstellungen der tetragonalen Doppelgruppe auszureduzieren. Die Charaktere der Klassen der tetragonalen Doppelgruppe in der  $2j+1$ -dimensionalen Darstellung der Kugeldrehgruppe sind nach Formel (4)

$$(2) \quad \chi = \frac{\sin(j + \frac{1}{2})\Phi}{\sin \frac{1}{2}\Phi} \quad (j + \frac{1}{2} = \text{ganze Zahl}):$$

Drehwinkel

Charakter

$$\Phi=0 \quad \chi_E = 2j + 1$$

$$\Phi=2\pi \quad \chi_R = -(2j + 1)$$

$$\Phi=\pm\pi \quad \chi_2 = \chi_4 = \chi_5 = 0$$

$$\Phi = \pm \frac{\pi}{2} \quad \chi_3' = \frac{\sin(j + \frac{1}{2})\frac{\pi}{2}}{\sin \frac{\pi}{4}} = \begin{cases} \sqrt{2}, & \text{wenn } j \equiv \frac{1}{2} \pmod{4} \\ 0, & \text{,, } j \equiv \frac{3}{2}, \frac{7}{2} \pmod{4} \\ -\sqrt{2}, & \text{,, } j \equiv \frac{5}{2} \pmod{4} \end{cases}$$

$$\Phi = \pm \frac{3\pi}{2} \quad \chi_3'' = -\chi_3'$$

Wesentlich sind nur  $\chi_E$  und  $\chi_3'$ . Alle anderen Charaktere leiten sich eindeutig aus diesen beiden ab oder verschwinden. Man erhält im einzelnen:

Tabelle 8

$j$	Klassencharaktere in der reduziblen Darstellung, d. h. in der $(2j + 1)$ -dimen- sionalen Darstellung der Kugeldrehgruppe		Zerlegung der reduziblen Darstellung in irreduzible Bestandteile
	$E$	$C_3'$	
$\frac{1}{2}$	2	$\sqrt{2}$	$\Gamma_6$
$\frac{3}{2}$	4	0	$\Gamma_6 + \Gamma_7$
$\frac{5}{2}$	6	$-\sqrt{2}$	$\Gamma_6 + 2\Gamma_7$
$\frac{7}{2}$	8	0	$2\Gamma_6 + 2\Gamma_7$
$4\lambda + j'$	$8\lambda + 2j' + 1$	wie für $j'$	$2\lambda(\Gamma_6 + \Gamma_7)$ plus irreduzible Be- standteile für $j = j'$

#### § 8. Zweideutige Darstellungen der hexagonalen und kubischen Symmetriegruppe

a) Von den 6 Klassen der *einfachen* hexagonalen Drehgruppe entsprechen drei einer Drehung um  $\pm \pi$  und infolgedessen je einer Klasse der hexagonalen Doppelgruppe, die anderen drei ( $E, C_3, C_4$ ) umfassen Drehungen um  $0, \pm \frac{2\pi}{3}, \pm \frac{\pi}{3}$  und entsprechen daher je 2 Klassen der Doppelgruppe. Die Doppelgruppe enthält also 24 Elemente in 9 Klassen. Außer den 6 Darstellungen der einfachen Gruppe müssen also noch drei weitere Darstellungen der Doppelgruppe existieren; die Quadratsumme der Dimensionszahlen dieser Darstellungen muß gleich der Anzahl der gegenüber der einfachen Gruppe neu hinzukommenden Elemente sein, also gleich 12; demnach sind alle drei neuen Darstellungen (die zweideutigen Darstellungen der einfachen hexagonalen Drehgruppe) *zweidimensional*.

Aus den leicht aufstellbaren Klassenrelationen erhält man die in der folgenden Tabelle aufgeführten Charaktere der einzelnen Klassen der hexagonalen Doppelgruppe in den drei neu hinzukommenden Darstellungen, welche als Darstellung der einfachen Gruppe zweideutig sind (die eindeutigen Darstellungen der einfachen Gruppe  $\Gamma_1$  bis  $\Gamma_6$  vgl. in Tab. 3).

Tabelle 9

Zweideutige Darstellungen der hexagonalen Drehgruppe

	$E$	$R$	$C_2$	$C_3'$	$C_3''$	$C_4'$	$C_4''$	$C_5$	$C_6$
$\Gamma_7$	2	-2	0	1	-1	$\sqrt{3}$	$-\sqrt{3}$	0	0
$\Gamma_8$	2	-2	0	1	-1	$-\sqrt{3}$	$\sqrt{3}$	0	0
$\Gamma_9$	2	-2	0	-2	2	0	0	0	0

In der  $2j+1$ -dimensionalen Darstellung der Kugeldrehgruppe kommen den Klassen der hexagonalen Doppelgruppe folgende Charaktere zu (Formel 2):

$$\chi_E = 2j + 1$$

$$\chi_R = -\chi_E$$

$$\chi_2 = \chi_5 = \chi_6 = 0$$

$$\chi_3' = \frac{\sin(2j+1)\frac{\pi}{3}}{\sin\frac{\pi}{3}} \begin{cases} 1, & \text{wenn } j \equiv \frac{1}{2} \pmod{3} \\ -1, & \text{,, } j \equiv \frac{3}{2} \pmod{3} \\ 0, & \text{,, } j \equiv \frac{5}{2} \pmod{3} \end{cases}$$

$$\chi_4' = \frac{\sin(2j+1)\frac{\pi}{6}}{\sin\frac{\pi}{6}} \begin{cases} \sqrt{3}, & \text{wenn } j \equiv \frac{1}{2} \text{ oder } \frac{3}{2} \pmod{6} \\ 0, & \text{,, } j \equiv \frac{5}{2} \pmod{6} \\ -\sqrt{3}, & \text{,, } j \equiv \frac{7}{2} \pmod{6} \end{cases}$$

$$\chi_3'' = -\chi_3' \quad \chi_4'' = -\chi_4'$$

Hieraus ergeben sich die Zerlegungen der zweideutigen Darstellungen der Kugeldrehgruppe in irreduzible zweideutige Darstellung der hexagonalen Drehgruppe wie folgt:

Tabelle 10

$j$	Zerlegung in irreduzible Bestandteile
$\frac{1}{2}$	$\Gamma_7$
$\frac{3}{2}$	$\Gamma_7 + \Gamma_9$
$\frac{5}{2}$	$\Gamma_7 + \Gamma_8 + \Gamma_9$
$\frac{7}{2}$	$\Gamma_7 + 2\Gamma_8 + \Gamma_9$
$\frac{9}{2}$	$\Gamma_7 + 2\Gamma_8 + 2\Gamma_9$
$\frac{11}{2}$	$2\Gamma_7 + 2\Gamma_8 + 2\Gamma_9$
$6\frac{1}{2} + j'$	$2\lambda(\Gamma_7 + \Gamma_8 + \Gamma_9) + \text{Zerlegung für } j'$

b) Die Doppeloktaedergruppe umfaßt 48 Elemente in 8 Klassen, da den Klassen  $E$ ,  $C_3$ ,  $C_5$  der einfachen Oktaedergruppe je 2 Klassen der Doppelgruppe entsprechen müssen.

Die Oktaedergruppe besitzt also drei zweideutige Darstellungen, darunter eine vierdimensionale und zwei zweidimensionale ( $48 = 24 + 4^2 + 2^2 + 2^2$ , 24 gleich Quadratsumme der Dimensionenzahlen der eindeutigen Darstellungen). Die Charaktere der einzelnen Klassen der Doppeloktaedergruppe in den zweideutigen irreduziblen Darstellungen der Oktaedergruppe sind:

Tabelle 11

	$E$	$R$	$C_2$	$C_3'$	$C_3''$	$C_4$	$C_5'$	$C_5''$
$\Gamma_6$	2	-2	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	1	-1
$\Gamma_7$	2	-2	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	1	-1
$\Gamma_8$	4	-4	0	0	0	0	-1	1

In der  $2j + 1$ -dimensionalen Darstellung der Drehgruppe ist:

$$\chi_E = 2j + 1 \quad \chi_R = -\chi_E$$

$$\chi_2 = \chi_4 = 0$$

$$\chi_3' = \frac{\sin(2j+1)\frac{\pi}{4}}{\sin\frac{\pi}{4}} = \begin{cases} \sqrt{2}, & \text{wenn } j \equiv \frac{1}{2} \pmod{4} \\ 0 & \text{,, } j \equiv \frac{3}{2} \text{ oder } \frac{7}{2} \pmod{4} \\ -\sqrt{2} & \text{,, } j \equiv \frac{5}{2} \pmod{4} \end{cases}$$

$$\chi_5' = \frac{\sin(2j+1)\frac{\pi}{3}}{\sin\frac{\pi}{3}} = \begin{cases} 1 & \text{wenn } j \equiv \frac{1}{2} \pmod{3} \\ -1 & \text{,, } j \equiv \frac{3}{2} \pmod{3} \\ 0 & \text{,, } j \equiv \frac{5}{2} \pmod{3} \end{cases}$$

$$\chi_3'' = -\chi_3' \quad \chi_5'' = -\chi_5'$$

Tabelle 12

Irreduzible Bestandteile der  $2j + 1$ -dimensionalen zweideutigen Darstellung der Kugeldrehgruppe bei Ausreduktion als zweideutige Darstellung der Oktaedergruppe

$j$	Irreduzible Bestandteile
$\frac{1}{2}$	$\Gamma_6$
$\frac{3}{2}$	$\Gamma_8$
$\frac{5}{2}$	$\Gamma_7 + \Gamma_8$
$\frac{7}{2}$	$\Gamma_6 + \Gamma_7 + \Gamma_8$
$\frac{9}{2}$	$\Gamma_6 + \Gamma_7 + 2\Gamma_8$
$\frac{11}{2}$	$\Gamma_6 + \Gamma_7 + 2\Gamma_8$
$6 + j'$	$\Gamma_6 + \Gamma_7 + 2\Gamma_8$ + Bestandteile für $j = j'$ unter Vertauschung von $\Gamma_6$ mit $\Gamma_7$
$12\lambda + j'$	$2\lambda(\Gamma_6 + \Gamma_7 + 2\Gamma_8)$ + Bestandteile für $j = j'$

Alle Drehimpulse bis  $j = 3/2$  stellen sich im kubischen Kristall beliebig ein, bei größerem Drehimpuls wird die Richtungsartartung teilweise aufgehoben.

c) Die rhombische Drehgruppe besitzt eine zweideutige irreduzible Darstellung:  $\chi_E = 2$ ,  $\chi_R = -2$ , die Charaktere der Drehungen um die 3 Achsen um  $\pi$  sind 0. Die  $2j + 1$ -dimensionale zweideutige Darstellung der Kugeldrehgruppe enthält diese irreduzible Darstellung  $j + 1/2$  mal.

## II. Die Eigenfunktionen nullter Näherung im Kristall

### § 9. Eigenfunktion eines Atoms mit mehreren Elektronen

Die Eigenfunktionen eines *freien* Atoms mit  $N$  Elektronen hängen außer von den Abständen der Elektronen voneinander und vom Kern auch von der Orientierung des Gesamtsystems im Raume ab; doch sind infolge der Kugelsymmetrie des Problems die  $2l + 1$  Eigenfunktionen, die zu einem Term mit der azimuthalen Quantenzahl  $l$  gehören, für *alle* Orientierungen des Systems im Raum bestimmt, wenn sie für *eine* Orientierung vorgegeben werden. Wir dürfen die Funktionen z. B. mit Wigner<sup>1)</sup> auf der  $3N - 3$ -dimensionalen „Hyperfläche“  $x_1 = y_1 = x_2 = 0$  in Abhängigkeit von den übrigen Koordinaten der Elektronen in beliebiger Weise vorgeben, dann lassen sich mit Hilfe der  $2l + 1$ -dimensionalen Darstellung der Drehgruppe die Eigenfunktionen für jede beliebige andere Orientierung des Atoms im Raum (beliebige Koordinaten  $x_1, y_1, x_2$ ) angeben. „Beliebig“ ist die Vorgabe der Eigenfunktionen auf der Hyperfläche natürlich nur insofern, als es für das Verhalten der Eigenfunktionen gegenüber räumlichen Drehungen des Atoms auf ihre spezielle Wahl auf der Hyperfläche nicht ankommt; die wirklichen Eigenfunktionen müssen natürlich durch eine Lösung der Schrödingergleichung in extenso gewonnen werden.

Im Kristall wird nun das Verhalten der Eigenfunktionen durch die Symmetrie allein viel weniger bestimmt; man darf sie nicht nur auf einer  $3N - 3$ -dimensionalen Hyperfläche, sondern in einem ganzen Gebiet des  $3N$ -dimensionalen Raumes willkürlich vorgeben, ohne mit den durch die Symmetrie vorgeschriebenen Transformationseigenschaften in Konflikt zu kommen.

1) E. Wigner, Ztschr. f. Phys. **43**. S. 624, 640. 1927.



Läßt die Lage des Atomkernes im Kristall  $g$  Symmetrioperationen zu, so dürfen für alle Lagen des ersten Elektrons innerhalb eines passend zu wählenden Sektors vom räumlichen Winkel  $\frac{4\pi}{g}$ , durch die kein Symmetrieelement geht, und beliebige Lagen der übrigen Elektronen die Eigenfunktionen des Atoms willkürlich vorgegeben werden. In den übrigen  $g-1$  Gebieten gleicher Größe sind sie damit vermöge der für den gerade betrachteten Term charakteristischen gruppentheoretischen Darstellung der Symmetrioperationen des Kristalles festgelegt. Die exakte Bestimmung der Eigenfunktionen erfordert also eine viel weitgehendere explizite Lösung der Schrödingergleichung als beim freien Atom.

Es liegt nun aber bekanntlich im Wesen der Störungstheorie — und wir wollen ja die *Störung* eines Atoms beim Einbau in den Kristall untersuchen — nur die Eigenfunktionen *nullter* Näherung anzugeben, d. h. aus den Eigenfunktionen des ungestörten (kugelsymmetrischen) Problems einfach die auszuwählen, an die sich die Eigenfunktionen des gestörten Problems stetig anschließen. Man tut also, als ob man auch im Kristall die Eigenfunktionen des Atoms dann schon vollständig kennt, wenn man sie auf der Hyperfläche von Wigner vorgibt und verwendet nur die Darstellung der Drehgruppe speziell in der als Darstellung der Kristallgruppe ausreduzierten Form. Dadurch transformieren sich bei Symmetrioperationen des Kristalles nur solche Eigenfunktionen ineinander, die zum gleichen Term des Atoms im Kristall gehören. Doch dürfte die allgemeine Darstellung der Drehgruppe in ausreduzierter Form bezüglich einer Kristallsymmetriegruppe nicht einfach sein. Wir beschränken uns daher auf die Aufstellung der winkelabhängigen Eigenfunktionen nullter Näherung für ein einziges Elektron im Kristall, dessen Koppelung mit den übrigen Elektronen des Atoms wir aufgehoben denken. Mit solchen Eigenfunktionen wird man sich aber im allgemeinen auch zur Auswertung der Austauschintegrale im Kristall begnügen können<sup>1)</sup>, indem man sie etwa mit den Hartreeschen radialabhängigen Eigenfunktionen kombiniert, welche ja gleichfalls für ein ent-

---

1) Die Suche nach solchen Eigenfunktionen bildete den Ausgangspunkt dieser Arbeit. Vgl. auch Ehlert, Ztschr. f. Phys., a. a. O.

koppeltes Elektron gelten und annimmt, daß die Einfügung des Atoms in den Kristall auf den Elektronenaustausch innerhalb eines Atoms keinen wesentlichen Einfluß hat.

#### § 10. Eigenfunktionen nullter Näherung eines entkoppelten Elektrons im Kristall

Wir denken zunächst die Schrödingergleichung für ein von den übrigen entkoppelt gedachtes Elektron des *freien* Atoms in Polarkoordinaten separiert; zum Term mit der azimutalen Quantenzahl  $l$  gehören als winkelabhängige Eigenfunktionen die Kugelfunktionen  $l$ ter Ordnung. Dann suchen wir durch Linearkombinieren dieser Kugelfunktionen die richtigen Eigenfunktionen nullter Näherung zu gewinnen, die zu einem bestimmten Term des Elektrons *im Kristall* gehören, sich also bei Symmetrioperationen des Kristallatoms entsprechend einer bestimmten irreduziblen Darstellung der Symmetriegruppe des Kristalls transformieren. Wir werden also alle diejenigen Kugelfunktionen zu einer „Gemeinschaft“ zusammenordnen, die bei Symmetrioperationen des Kristalls ineinander übergehen und dann durch geeignete Wahl von Linearkombinationen statt der ursprünglichen Kugelfunktionen diese Gemeinschaften möglichst klein zu machen suchen — das entspricht dem Aufsuchen der irreduziblen Darstellungen. Schließlich muß jedem  $k$ -dimensionalen irreduziblen Bestandteil der  $2l+1$ -dimensionalen Darstellung der Drehgruppe eine irreduzible Gemeinschaft von  $k$  Kugelfunktionen  $l$ ter Ordnung entsprechen. Eine so gefundene Gemeinschaft mit bestimmter Darstellungseigenschaft bei Symmetrioperationen umfaßt dann die *richtigen* Eigenfunktionen nullter Näherung zu dem Kristallterm von eben dieser Darstellungseigenschaft, *wenn* kein weiterer Term der gleichen Darstellungseigenschaft aus dem gleichen Term des ungestörten Atoms entsteht, d. h. wenn die  $2l+1$ -dimensionale Darstellung der Drehgruppe die fragliche irreduzible Darstellung der Kristallgruppe nur einmal enthält. Denn die Eigenfunktionen nullter Näherung  $\psi_i$  sind zu bestimmen durch die Forderung der allgemeinen Störungstheorie:

$$(3) \int V \psi_i \psi_k dx = 0, \quad i \neq k \quad (i = -l, \dots, +l; \quad k = -l, \dots, +l)$$

$V$  ist das Störungspotential,  $x$  steht für alle Koordinaten,  $\psi_i$  und  $\psi_k$  sollen sich bei Operationen der Gruppe des Kristall-

atoms entsprechend den Darstellungen ( $a_{ij}$ ) und ( $b_{kl}$ ) transformieren. In der bekannten Schlußweise von Wigner erhält man ( $g$  Anzahl der Gruppenelemente,  $R$  eine Substitution der Gruppe, bei der sich also  $V$  nicht ändert):

$$(4) \quad \left\{ \begin{aligned} \int V \psi_i(x) \psi_k(x) dx &= \frac{1}{g} \sum_R \int V(Rx) \psi_i(Rx) \psi_k(Rx) dx \\ &= \frac{1}{g} \sum_{j,l} \sum_R a_{ij}^R b_{kl}^R \int V \psi_j(x) \psi_l(x) dx \end{aligned} \right.$$

$= 0$ , wenn  $a \neq b$ , d. h. bei Termen *verschiedener* Darstellung.  
 $= \delta_{ik} c_i$ , wenn  $a = b$ .

Gehört also nur *ein Term* zu einer bestimmten Darstellung und ist  $\psi_i$  eine Eigenfunktion zu diesem Term, so verschwindet das Integral sowohl für solche  $\psi_k$ , die zu anderen Termen gehören, als auch für solche, die zum gleichen Term gehören; die Eigenfunktionen  $\psi_i$  erfüllen also die störungstheoretische Forderung (3).

Gehören dagegen zu einer irreduziblen Darstellung mehrere ( $n$ ) Terme, so verschwindet das Integral (5) im allgemeinen nicht, wenn unter  $\psi_i$  und  $\psi_k$  zwei Eigenfunktionen verstanden werden, die zu zwei verschiedenen Termen gleicher Darstellung gehören. Die  $n$  „Gemeinschaften“, die zur gleichen irreduziblen Darstellung der Kristallgruppe gehören, enthalten also offensichtlich i. allg. noch nicht die richtigen Eigenfunktionen des Problems und diese richtigen Eigenfunktionen lassen sich auf rein gruppentheoretischem Wege überhaupt nicht bestimmen, sondern erst unter Bezugnahme auf das speziell vorliegende Problem. Man muß, wie in der Störungstheorie üblich, aus den gegebenen  $n k$  Kugelfunktionen der  $n$  Gemeinschaften durch Linearkombinieren  $n k$  neue Eigenfunktionen  $\Psi_i$  bilden:

$$\Psi_i = \sum_{j=1}^{nk} b_{ij} \psi_j \quad (i = 1, \dots, nk)$$

und die Koeffizienten  $b_{ij}$  durch Lösung der üblichen Determinantengleichung vom Grade  $n k$  bestimmen. Diese Gleichung liefert für den Termwert  $n k$ -fache Wurzeln, gleichzeitig erhält man die zu jedem gehörigen  $k$  Eigenfunktionen nullter Näherung. Diese Eigenfunktionen sind aber keine Linearaggregate von Kugelfunktionen mit *universellen* Koeffizienten, sondern die Koeffizienten hängen noch von den Einzelheiten des elek-

trischen Feldes des Kristalls ab. (Die relative Kompliziertheit dieses Falles, daß mehrere Terme zur gleichen Darstellung gehören, ist eng verknüpft mit dem allgemeinen Satz, daß Terme gleicher Darstellung sich nicht überschneiden [vgl. § 22].) (Ein Beispiel im nächsten Paragraphen.)

#### § 11. Eigenfunktionen bei tetragonaler und hexagonaler Symmetrie

Um nun die Kugelfunktionen wirklich zu „Gemeinschaften“ zusammenzuordnen, so daß sich bei beliebigen Symmetrioperationen des Kristalls die Eigenfunktionen einer Gemeinschaft nur unter sich transformieren, fassen wir jede Symmetrioperation auf als Produkt einer Vertauschung der positiven und negativen Richtung einer und derselben Achse, sowie der Achsen des Kristalls untereinander. Ferner schreiben wir die Kugelfunktionen in reeller Form  $\sqrt{2} P_l^m (\cos \vartheta) \begin{smallmatrix} \cos \\ \sin \end{smallmatrix} m \varphi$ ; dann ändert bei Vertauschung von positiven und negativen Achsenrichtungen jede Kugelfunktion höchstens ihr Vorzeichen, geht aber nie in eine andere über. Wir brauchen uns also nur mehr um die Vertauschung *verschiedener* Achsen zu kümmern, und sehen sofort, daß im rhombischen Kristall jede reell geschriebene Kugelfunktion eine Gemeinschaft für sich bildet, weil Vertauschungen verschiedener Achsen nicht zur Gruppe gehören. Alle Eigenwerte sind also einfach, wie wir bereits früher gruppentheoretisch feststellten.

Bei tetragonal-holoedrischer Symmetrie der Atomlage sind die beiden zweizähligen Achsen  $X$  und  $Y$  vertauschbar. Bei dieser Vertauschung geht<sup>1)</sup>  $\cos \varphi$  in  $\pm \sin \varphi$  über und umgekehrt, ebenso  $\cos m \varphi$  in  $\pm \sin m \varphi$  für alle ungeraden  $m$ , während für gerade  $m$   $\cos m \varphi$  höchstens sein Vorzeichen ändert: Für ungerade  $m$  gehören  $\cos m \varphi$  und  $\sin m \varphi$  zur gleichen Gemeinschaft, für gerade  $m$  bildet jede Funktion eine eigene Gemeinschaft.

Analog gehören bei der hexagonal-holoedrischen Symmetrie (drei zweizählige Achsen senkrecht zur hexagonalen

1) Wir identifizieren die tetragonale Achse  $Z$  natürlich mit der Achse der Kugelfunktionen, außerdem benutzen wir stets Kugelfunktionen in der Normierung  $\int (P_l^m)^2 \sin \vartheta d\vartheta = 1$ .

Achse vertauschbar)  $\cos m \varphi$  und  $\sin m \varphi$  zum gleichen (zweifachen) Eigenwert, wenn  $m$  nicht durch 3 teilbar ist, dagegen zu zwei verschiedenen einfachen Eigenwerten, falls  $m$  ein Vielfaches von 3. In beiden Fällen erhält man die gruppentheoretisch bekannte Anzahl der Aufspaltungskomponenten (§ 5).

Wir dürfen aber in beiden Fällen nur dann behaupten, daß unsere Eigenfunktionen schon sämtlich die richtigen sind, wenn bei der Ausreduktion der  $2l + 1$ -dimensionalen Darstellung der Kugeldrehgruppe nach den irreduziblen Darstellungen der Kristallgruppe keine irreduzible Darstellung mehrfach auftritt. Das ist bei tetragonalen Symmetrie für  $l \leq 2$ , bei hexagonalen für  $l \leq 3$  der Fall. Für  $l = 3$  dagegen gehören bei tetragonalen Symmetrie zwei Terme zur gleichen irreduziblen Darstellung der tetragonalen Gruppe, nämlich zur zweidimensionalen Darstellung  $\Gamma_5$ . Demnach sind hier nur diejenigen der von uns konstruierten Eigenfunktionen schon die endgültigen Eigenfunktionen nullter Näherung, welche einer eindimensionalen Darstellung der Kristallgruppe entsprechen, d. h. für sich allein eine Gemeinschaft bilden. Es sind dies  $P_3^0$ ,  $\sqrt{2} P_3^2 \cos 2 \varphi$  und  $\sqrt{2} P_3^2 \sin 2 \varphi$ . Die zu den Gemeinschaften  $P_3^1$  und  $P_3^3$  gehörigen Eigenfunktionen sind dagegen noch nicht endgültig, sondern es sind aus ihnen 4 Linearkombinationen  $\psi_i$  ( $i = 1, 2, 3, 4$ ) zu bilden, welche die Bedingung der Störungstheorie

$$\int V \psi_i \psi_k d\tau = \delta_{ik} \varepsilon_i$$

befriedigen. Wir setzen allgemein an

$$\begin{aligned} \psi_i = \psi_{ni}(r) & (\alpha_{i1} \sqrt{2} P_3^1 \cos \varphi + \alpha_{i2} \sqrt{2} P_3^1 \sin \varphi \\ & + \alpha_{i3} \sqrt{2} P_3^3 \cos 3 \varphi + \alpha_{i4} \sqrt{2} P_3^3 \sin 3 \varphi) \end{aligned}$$

und bekommen in bekannter Weise

$$\sum_{j=1}^4 \alpha_{ij} (\varepsilon_{jk} - \delta_{jk} \varepsilon_i) = 0 \quad k = 1, 2, 3, 4,$$

wobei

$$\varepsilon_{jk} = \int V \psi_j \psi_k d\tau$$

$$(5) \quad \left\{ \begin{aligned} \varepsilon_{11} &= 2 \int V \psi_{nl}^2(r) [P_3^1(\cos \vartheta)]^2 \cos^2 \varphi \, d\tau \\ &= 2 \int V \psi_{nl}^2 (P_3^1)^2 \sin^2 \varphi \, d\tau \\ &= \varepsilon_{22} = \int V \psi_{nl}^2 (P_3^1)^2 \, d\tau \\ \varepsilon_{33} &= \int V \psi_{nl}^2 (P_3^3)^2 \, d\tau = \varepsilon_{44} \\ \varepsilon_{13} = \varepsilon_{31} &= 2 \int V \psi_{nl}^2 P_3^1 P_3^3 \cos \varphi \cos 3\varphi \\ &= -2 \int V \psi_{nl}^2 P_3^1 P_3^3 \sin \varphi \sin 3\varphi \\ &= -\varepsilon_{24} = -\varepsilon_{42} . \end{aligned} \right.$$

Die Relationen ergeben sich daraus, daß  $V$ , das Kristallpotential, bei einer Drehung um die  $Z$ -Achse um  $\frac{\pi}{2}$  in sich übergeht. Weiter folgt aus der Invarianz von  $V$  gegen Spiegelung an der  $XZ$ -Ebene (bzw. Drehung um  $X$  um  $\pi$ ) stets, daß alle Integrale verschwinden, die  $\cos$  und  $\sin$  gemischt enthalten, z. B.

$$\varepsilon_{14} = 2 \int V P_3^1 P_3^3 \psi_{nl}^2 \cos \varphi \sin 3\varphi \, d\tau = 0 .$$

Damit haben wir zur Bestimmung der Termverschiebung die Determinantengleichung

$$\begin{vmatrix} \varepsilon_{11} - \varepsilon & 0 & \varepsilon_{13} & 0 \\ 0 & \varepsilon_{11} - \varepsilon & 0 & -\varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{13} & 0 & \varepsilon_{33} - \varepsilon & 0 \\ 0 & -\varepsilon_{13} & 0 & \varepsilon_{33} - \varepsilon \end{vmatrix} = [(\varepsilon_{11} - \varepsilon)(\varepsilon_{33} - \varepsilon) - \varepsilon_{13}^2]^2 = 0$$

Wir erhalten zwei einfache Eigenwerte:

$$\varepsilon', \varepsilon'' = \frac{\varepsilon_{11} + \varepsilon_{33}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_{11} - \varepsilon_{33}}{2}\right)^2 + \varepsilon_{13}^2}$$

und als Eigenfunktionen zu  $\varepsilon'$ :

$$\psi_1' = \sqrt{1 - \delta} P_3^1 \cos \varphi + \sqrt{1 + \delta} P_3^3 \cos 3\varphi ,$$

$$\psi_2' = -\sqrt{1 - \delta} P_3^1 \sin \varphi + \sqrt{1 + \delta} P_3^3 \sin 3\varphi$$

$$\text{mit } \delta = \frac{\varepsilon_{33} - \varepsilon_{11}}{\sqrt{(\varepsilon_{33} - \varepsilon_{11})^2 + 4\varepsilon_{13}^2}} ,$$

ebenso als Eigenfunktionen zu  $\varepsilon''$ :

$$\psi_1'' = \sqrt{1 + \delta} P_3^1 \cos \varphi - \sqrt{1 - \delta} P_3^3 \cos 3\varphi,$$

$$\psi_2'' = \sqrt{1 + \delta} P_3^1 \sin \varphi + \sqrt{1 - \delta} P_3^3 \sin 3\varphi.$$

In § 22 werden wir feststellen, daß tatsächlich  $\varepsilon_{13}$  nicht verschwindet, daß also  $\sqrt{2} P_3^1 \cos \varphi$  und  $\sqrt{2} P_3^3 \cos 3\varphi$  noch nicht die richtigen Eigenfunktionen nullter Näherung sind, sowie ferner, daß  $\varepsilon_{13}$  und damit  $\delta$ , also die Eigenfunktionen nullter Näherung selbst, stark abhängen von dem speziellen Problem, vor allem von „Bahnradius“ des Elektrons und der Abweichung der Symmetrie von der kubischen.

Für  $l > 3$  gehören nicht nur zum zweidimensionalen, sondern auch zu einigen eindimensionalen irreduziblen Bestandteilen der  $2l + 1$ -dimensionalen Darstellung der Drehgruppe bei tetragonaler Symmetrie mehrere Terme, und man kann immer seltener die einfachen Funktionen  $\sqrt{2} P_l^m \cos m\varphi$  als

Tabelle 13

Eigenfunktionen zu den irreduziblen Darstellungen der tetragonalen und hexagonalen Drehgruppe<sup>1)</sup>

Tetragonal			Hexagonal		
Darstellung bei		Eigenfunktionen	Darstellung bei		Eigenfunktionen
(Geraden $\lambda$ )	(Ungeraden $\lambda$ )		(Geraden $\lambda$ )	(Ungeraden $\lambda$ )	
$\Gamma_1$	$\Gamma_2$	$P_0^0, \sqrt{2} P_4^0 \cos 4\mu\varphi$	$\Gamma_1$	$\Gamma_2$	$P_0^0, \sqrt{2} P_6^0 \cos 6\mu\varphi$
$\Gamma_2$	$\Gamma_1$	$\sqrt{2} P_4^2 \sin 4\mu\varphi$	$\Gamma_2$	$\Gamma_1$	$\sqrt{2} P_6^2 \sin 6\mu\varphi$
$\Gamma_3$	$\Gamma_4$	$\sqrt{2} P_4^{\mu+2} \cos (4\mu+2)\varphi$	$\Gamma_3$	$\Gamma_4$	$\sqrt{2} P_6^{\mu+3} \cos (6\mu+3)\varphi$
$\Gamma_4$	$\Gamma_3$	$\sqrt{2} P_4^{\mu+2} \sin (4\mu+2)\varphi$	$\Gamma_4$	$\Gamma_3$	$\sqrt{2} P_6^{\mu+3} \sin (6\mu+3)\varphi$
$\Gamma_5$	$\Gamma_5$	$\sqrt{2} P_4^{\mu+1} \cos (2\mu+1)\varphi$	$\Gamma_5$	$\Gamma_5$	$\sqrt{2} P_6^{\mu+2} \cos (6\mu+2)\varphi$
			$\Gamma_6$	$\Gamma_6$	$\sqrt{2} P_6^{\mu+1} \sin (6\mu+1)\varphi$

1) Die Eigenfunktionen sind natürlich noch nicht die „richtigen“ Eigenfunktionen nullter Näherung.

Eigenfunktionen nullter Näherung im Kristall ansetzen. D. h. mit wachsender Azimutalquantenzahl wird die Aufspaltung im tetragonalen und ebenso im hexagonalen Kristall immer unähnlicher der gewöhnlichen Starkeffektaufspaltung im homogenen Feld, mit der sie für  $l=1$  (beim hexagonalen Kristall auch für  $l=2$ ) vollkommen übereinstimmt. Es macht sich immer mehr die Vierzähligkeit bzw. Sechszähligkeit der ausgezeichneten Achse geltend und verursacht Abweichungen von den Verhältnissen bei einer unendlich-zähligen Achse, welche die Symmetrieverhältnisse beim Starkeffekt im homogenen Feld wiedergibt.

#### § 12. Eigenfunktionen bei kubisch-(holoedrischer) Symmetrie

Bei kubisch-holoedrischer Symmetrie sind alle drei Achsen  $X, Y, Z$  miteinander vertauschbar. Daraus folgt sofort, daß die drei Kugelfunktionen erster Ordnung:  $P_1^0 = \sqrt{\frac{3}{2}} \cos \vartheta$  sowie  $\sqrt{\frac{3}{2}} \sin \vartheta \cos \varphi$  durch Symmetrioperationen der kubischen Symmetriegruppe ineinander übergeführt werden: Der  $P$ -Term spaltet nicht auf (vgl. § 4), die Wahl der Achse der Kugelfunktionen ist demnach beliebig, die Richtungsentartung des Drehimpulses bleibt bestehen.

Gehen wir zum  $D$ -Term über, so sieht man sofort, daß durch Vertauschungen der drei Kristallachsen  $X, Y, Z$  die zonale Kugelfunktion  $P_2^0 = \sqrt{\frac{5}{2}} \left( \frac{3}{2} \cos^2 \vartheta - \frac{1}{2} \right)$  nur übergehen kann in eine Funktion, die  $\cos \varphi$  (bzw.  $\sin \varphi$ ) gar nicht oder in der zweiten Potenz enthält, das ist außer  $P_2^0$  selbst nur  $\sqrt{2} P_2^2 \cos 2\varphi = \sqrt{\frac{15}{8}} \sin^2 \vartheta (2 \cos^2 \varphi - 1)$ . Wenn wir z. B. die  $Z$ -Achse durch die  $X$ -Achse ersetzen, geht  $P_2^0$  über in:

$$\begin{aligned} P_2^0(x) &= \sqrt{\frac{5}{2}} \left( \frac{3}{2} \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi - \frac{1}{2} \right) \\ &= -\frac{1}{2} P_2^0 + \frac{\sqrt{3}}{2} \sqrt{2} P_2^2 \cos 2\varphi. \end{aligned}$$

$P_2^0$  und  $\sqrt{2} P_2^2 \cos 2\varphi$  gehören also zum gleichen, zweifach entarteten Eigenwert. Analog kann

$$\sqrt{2} P_2^2 \sin 2\varphi = \sqrt{\frac{15}{2}} \sin \vartheta \cos \varphi \sin \vartheta \sin \varphi$$



durch Achsenvertauschungen nur übergehen in solche Kugelfunktionen zweiter Ordnung, die  $\cos \varphi$  oder  $\sin \varphi$  (oder beide) je in der ersten Potenz enthalten, also außer in sich selbst in

$$\sqrt{2} P_2^1 \cos \varphi \quad \text{und} \quad \sqrt{2} P_2^1 \sin \varphi \quad \left( P_2^1 = \sqrt{\frac{15}{4}} \sin \vartheta \cos \vartheta \right).$$

Wir bezeichnen die beiden Terme, in welche der  $D$ -Term bei kubischer Symmetrie im Kristall aufspaltet, mit  $D_\gamma$  (zweifacher Term, Darstellung  $\Gamma_3$ ) und  $D_\varepsilon$  (dreifacher Term, Darstellung  $\Gamma_5$ ). Die zugehörigen Eigenfunktionen stellen wir einerseits in ausgeschriebener Form und andererseits in der Schreibweise von Ehlert<sup>1)</sup> gegenüber. Dabei bedeutet:

$$(\alpha \beta \gamma) = r^{l+1} \frac{\partial^l}{\partial x^\alpha \partial y^\beta \partial z^\gamma} \left( \frac{1}{r} \right), \quad l = \alpha + \beta + \gamma.$$

Term	Darst.	Ausgeschriebene Eigenfunktion	Eigenfunkt. n. Ehlert
$D_\gamma$	$\Gamma_3$	$(2\gamma)_1 = \sqrt{\frac{5}{2}} \left( \frac{3}{2} \cos^2 \vartheta - \frac{1}{2} \right) = P_2^0$	(002)
		$(2\gamma)_2 = \sqrt{2} P_2^2 \cos 2\varphi = \sqrt{\frac{15}{8}} \sin^2 \vartheta \cos 2\varphi$	(200)–(020)
$D_\varepsilon$	$\Gamma_5$	$(2\varepsilon)_1 = \sqrt{2} P_2^2 \sin 2\varphi = \sqrt{\frac{15}{8}} \sin^2 \vartheta \sin 2\varphi$	(110)
		$(2\varepsilon)_2 = \sqrt{2} P_2^1 \cos \varphi = \sqrt{\frac{15}{2}} \sin \vartheta \cos \vartheta \cos \varphi$	(101)
		$(2\varepsilon)_3 = \sqrt{2} P_2^1 \sin \varphi = \sqrt{\frac{15}{2}} \sin \vartheta \cos \vartheta \sin \varphi$	(011)

Analog erhalten wir die Eigenfunktionen zu den Aufspaltungsprodukten des  $F$ -Terms im Kristall, indem wir jeweils die Eigenfunktionen, die durch Vertauschung der Achsen auseinander hervorgehen, dem gleichen Term zuordnen.

1) W. Ehlert, a. a. O.

Term	Darst.	Ausgeschriebene Eigenfunktion	Eigenfunkt. n. Ehlert
$F_\beta$	$\Gamma_2$	$(3\beta) = \sqrt{2} P_3^2 \sin 2\varphi = \frac{\sqrt{210}}{4} \cos \vartheta \sin^2 \vartheta \sin 2\varphi$	(111)
$F_\delta$	$\Gamma_4$	$\left\{ \begin{array}{l} (3\delta)_1 = P_3^3 = \sqrt{\frac{7}{2}} \left( \frac{5}{2} \cos^3 \vartheta - \frac{3}{2} \cos \vartheta \right) \\ (3\delta)_2 = \sqrt{2} \sqrt{\frac{5}{8}} P_3^3 \cos 3\varphi - \sqrt{2} \sqrt{\frac{3}{8}} P_3^1 \cos \varphi \\ (3\delta)_3 = \sqrt{2} \sqrt{\frac{5}{8}} P_3^3 \sin 3\varphi + \sqrt{2} \sqrt{\frac{3}{8}} P_3^1 \sin \varphi \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} (003) \\ (300) \\ (030) \end{array}$
		$\left\{ \begin{array}{l} (3\epsilon)_1 = \sqrt{2} P_3^2 \cos 2\varphi \\ (3\epsilon)_2 = \sqrt{2} \sqrt{\frac{3}{8}} P_3^3 \cos 3\varphi + \sqrt{2} \sqrt{\frac{5}{8}} P_3^1 \cos \varphi \\ (3\epsilon)_3 = \sqrt{2} \sqrt{\frac{3}{8}} P_3^3 \sin 3\varphi - \sqrt{2} \sqrt{\frac{5}{8}} P_3^1 \sin \varphi \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} (201)-(021) \\ (120)-(102) \\ (012)-(210) \end{array}$
$F_\epsilon$	$\Gamma_5$		

Dabei ist bekanntlich

$$P_3^1 = \sqrt{\frac{21}{2}} \left( \frac{5}{4} \cos^2 \vartheta - \frac{1}{4} \right) \sin \vartheta,$$

$$P_3^3 = \frac{\sqrt{70}}{8} \sin^3 \vartheta.$$

Ebenso für den  $G$ -Term:

Term	Darst.	Ausgeschriebene Eigenfunktion	Eigenfunktion nach Ehlert
$G_a$	$\Gamma_1$	$(4a) = \sqrt{\frac{7}{12}} P_4^0 + \sqrt{2} \sqrt{\frac{5}{12}} P_4^4 \cos 4\varphi$	$(400) + (040) + (004)$
$G_\gamma$	$\Gamma_3$	$\left\{ \begin{array}{l} (4\gamma)_1 = \sqrt{2} P_4^3 \cos 2\varphi \\ (4\gamma)_2 = \sqrt{\frac{5}{12}} P_4^0 - \sqrt{2} \sqrt{\frac{7}{12}} P_4^4 \cos 4\varphi \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} (400) - (040) \\ 2 \cdot (004) - (400) - (040) \end{array}$
		$\left\{ \begin{array}{l} (4\delta)_1 = \sqrt{2} P_4^4 \sin 4\varphi \\ (4\delta)_2 = \sqrt{2} \sqrt{\frac{7}{8}} P_4^1 \cos \varphi - \sqrt{2} \sqrt{\frac{1}{8}} P_4^3 \cos 3\varphi \\ (4\delta)_3 = \sqrt{2} \sqrt{\frac{7}{8}} P_4^1 \sin \varphi + \sqrt{2} \sqrt{\frac{1}{8}} P_4^3 \sin 3\varphi \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} (310) - (130) \\ (103) - (301) \\ (031) - (013) \end{array}$

Term	Darst.	Ausgeschriebene Eigenfunktion	Eigenfunktion nach Ehlert
$G_e$	$\Gamma_e$	$(4s)_1 = \sqrt{2} P_4^2 \sin 2\varphi$	(112)
		$(4s)_2 = \sqrt{2} \sqrt{\frac{1}{8}} P_4^1 \cos \varphi + \sqrt{2} \sqrt{\frac{7}{8}} P_4^3 \cos 3\varphi$	(121)
		$(4s)_3 = \sqrt{2} \sqrt{\frac{1}{8}} P_4^1 \sin \varphi - \sqrt{2} \sqrt{\frac{7}{8}} P_4^3 \sin 3\varphi$	(211)
		$P_4^0 = \sqrt{\frac{9}{2}} \left( \frac{35}{8} \cos^4 \vartheta - \frac{15}{4} \cos^2 \vartheta + \frac{3}{8} \right)$	
		$P_4^1 = \frac{3}{8} \sqrt{10} (7 \cos^3 \vartheta - 3 \cos \vartheta) \sin \vartheta$	
		$P_4^2 = \frac{3}{8} \sqrt{5} (7 \cos^3 \vartheta - 1) \sin^2 \vartheta$	
		$P_4^3 = \frac{3}{8} \sqrt{70} \cos \vartheta \sin^3 \vartheta$	
		$P_4^4 = \frac{3}{16} \sqrt{35} \sin^4 \vartheta$	

Alle unsere Eigenfunktionen sind die richtigen Eigenfunktionen nullter Näherung für das Elektron im Kristallatom; denn es gehören niemals zwei Terme zur gleichen Darstellung.<sup>1)</sup> Dies würde erst bei der Untersuchung der Aufspaltung des  $H$ -Terms der Fall sein.

### § 13. Beziehung der Termaufspaltung zur Bedeutung der Kugelfunktionen als Potential von Multipolen

Jede Kugelfunktion  $l$ -ter Ordnung stellt die Winkelabhängigkeit des Potentials eines Multipols derselben Ordnung dar, wie man dies am leichtesten aus der Maxwell'schen Form der Kugelfunktionen

$$(\alpha \beta \gamma) = r^{l+1} \frac{\partial^l \left( \frac{1}{r} \right)}{\partial x^\alpha \partial y^\beta \partial z^\gamma}, \quad l = \alpha + \beta + \gamma$$

1) Für das Problem von Ehlert, die Schwingungseigenfunktionen von  $\text{CH}_4$  zu bilden, fehlt noch eine Symmetrisierung, bei welcher aus den zum gleichen Term gehörigen Eigenfunktionen Linearaggregate mit bestimmten Symmetrieeigenschaften gegenüber Vertauschung der Ecken eines Tetraeders zu bilden sind.

erkennt. Jedem Term des Elektrons bei kubischer Symmetrie entspricht nun eine bestimmte Zerlegung („Partitio“) von  $l$  in drei Summanden  $\alpha, \beta, \gamma$ , wie bereits Ehlert bemerkte. Bis  $l=3$  gilt auch die Umkehrung dieses Satzes, die eine sehr anschauliche Deutung der Termaufspaltung bei kubischer Symmetrie ermöglicht:

Für  $l=1$  erhält man drei linear unabhängige Eigenfunktionen (100), (010), (001), die den Potentialen eines in der X-, Y- bzw. Z-Achse eingestellten Dipols entsprechen. Diese Dipoleinstellungen sind selbstverständlich gleichberechtigt, die drei Eigenfunktionen gehören zum gleichen Eigenwert.

Für  $l=2$  gilt

$$(200) + (020) + (002) = r^3 \Delta \frac{1}{r} = 0.$$

Man erhält also:

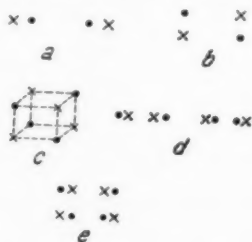
a) die beiden linear unabhängigen Eigenfunktionen (002) und (200) — (020). Diese entsprechen den Potentialen von „gestreckten“ Quadrupolen (Fig. 1a), d. h. solchen, die aus entgegengesetzt gleichen, in Richtung ihrer Achse gegeneinander verschobenen Dipolen bestehen. Da

die Richtungen X, Y, Z gleichberechtigt sind, gehören beide Eigenfunktionen zum gleichen zweifachen Eigenwert  $D_r$ .

b) Die drei linear unabhängigen Eigenfunktionen (011), (101), (110) stellen das Potential von flächenhaft ausgedehnten Quadrupolen dar, welche aus zwei senkrecht zu ihrer Achse verschobenen Dipolen bestehen (Fig. 1b). Die drei möglichen Orientierungen dieser Quadrupole in der YZ-, ZX- und XY-Ebene, welche den obigen Potentialen entsprechen, sind natürlich gleichberechtigt, die Eigenfunktionen gehören zum gleichen, dreifachen Eigenwert  $D_e$ .

Für  $l=3$  erhält man:

a) Die Eigenfunktion (111), welche das Potential eines räumlichen Oktopols (Fig. 1c) darstellt, der aus zwei



Quadrupol- und Oktopol-  
klassen bei kubischer  
Symmetrie

Fig. 1

entgegengesetzt gleichen, senkrecht zu ihrer eigenen Ebene verschobenen flächenhaften Quadrupolen besteht. Die Eigenfunktion gehört zum einfachen Eigenwert  $F_{\beta}$ .

- b) Die Eigenfunktionen (300), (030), (003), welche Potentiale von linear ausgedehnten Oktopolen (Fig. 1d) darstellen, gehören zum dreifachen Eigenwert  $F_{\delta}$ .
- c) Die Eigenfunktionen (120) — (102), (012) — (210), (201) — (021), Potentialfunktionen von flächenhaft ausgedehnten Oktopolen<sup>1)</sup>, gehören zum dreifachen Eigenwert  $F_{\epsilon}$  (Fig. 1e).

Bei höheren Multipolen ergeben sich kompliziertere Verhältnisse, vgl. Ehlert.

### III. Das Atom unter dem Einfluß von Kristallfeldern verschiedener Größenordnung

Wir haben bisher allgemein das Verhalten eines mit einem bestimmten Drehimpuls begabten quantenmechanischen Systems in einem elektrischen Feld von vorgegebener Symmetrie behandelt. Nunmehr müssen wir die in der Einleitung aufgeführten drei Fälle diskutieren, welche sich durch die Größenordnung der Termaufspaltung im Kristall unterscheiden, und außerdem die Terme, welche man im starken, mittleren und schwachen Kristallfeld erhält, einander zuordnen.

#### § 14. Die Winkelverteilung der Elektronendichte bei starkem Kristallfeld

Wir können im ersten der in der Einleitung unterschiedenen Fälle die Wechselwirkung der Elektronen des betrachteten Atoms durch gegenseitigen Austausch in erster Näherung vernachlässigen, und dem einzelnen Elektron einen Termwert und eine Eigenfunktion zuschreiben. Der wirkliche Termwert des Atoms ergibt sich durch Addition der einzelnen Elektronenterme, die Eigenfunktion durch Multiplikation der Elektroneneigenfunktionen und „Antisymmetrisieren“ des Produkts.<sup>2)</sup> (Wir sprechen von „Eigenfunktion des einzelnen Elektrons“

1) Die Eigenfunktionen (210) + (012) = - (030) und die durch zyklische Vertauschung entstehenden sind identisch mit den unter b) genannten.

2) W. Heitler, Ztschr. f. Phys. 46, S. 47. 1928.

sind uns aber dabei bewußt, daß vorgegeben nur die Form der Eigenfunktion, die Quantenzelle, ist, dagegen jedes der Elektronen des Atoms sich mit gleicher Wahrscheinlichkeit in dieser Quantenzelle befindet.)

Die Winkelabhängigkeit der Eigenfunktion des einzelnen Elektrons ist im *freien* Atom gegeben durch irgendeine Kugelfunktion  $l$ -ter Ordnung oder durch ein Linearaggregat solcher Funktionen, wenn  $l$  der Drehimpuls der „Bahn“ des Elektrons ist (vgl. § 10). Alle  $2(2l + 1)$  Quantenzellen mit gleichem  $l$  (und gleicher Hauptquantenzahl  $n$ ) gehören zum selben Elektronentermwert, und mangels Festlegung einer Achse durch ein äußeres Feld hat es keinen Sinn zu fragen, welcher der  $2(2l + 1)$  Zellen ein Elektron angehört: Seine Aufenthaltswahrscheinlichkeit (Dichte) hängt nur von der Entfernung vom Kern ab und bevorzugt keine Richtung im Raum, seine „Bahnebene“ ist beliebig.

Im Kristall dagegen zerfällt die aus  $2(2l + 1)$ -Quantenzellen bestehende Schale entsprechend den irreduziblen Darstellungen der Kristallsymmetriegruppe in mehrere Unterschalen, von denen jede einem anderen Elektronenterm entspricht. Ein einzelnes Elektron wird, wenn die durch die Kristallfelder bewirkte Aufspaltung genügend groß bzw. die Temperatur genügend tief ist, die zum tiefsten Term gehörige Unterschale aufsuchen, soweit diese noch nicht „besetzt“ ist. Zu jeder Unterschale gehört aber eine ganz bestimmte winkelabhängige Eigenfunktion und die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des einzelnen Elektrons wird deshalb in manchen Richtungen des Kristalls Maxima besitzen, in anderen Richtungen verschwinden, die Winkelverteilung der Elektronendichte ist geradezu ein Charakteristikum für jeden einzelnen Elektronenterm im Kristall.

Ein  $p$ -Elektron im tetragonalen Kristall z. B. wird sich je nach den speziellen elektrischen Feldern des Kristalls (vgl. § 22) entweder in die dem einfachen  $p_\beta$ -Term entsprechende Unterschale begeben oder in die dem zweifachen  $p_e$ -Term entsprechende. Im ersten Falle ist die Winkelabhängigkeit seiner Dichte durch  $\frac{3}{2} \cos^2 \vartheta$  gegeben, die Dichte hat also in der tetragonalen Achse ( $\vartheta = 0$ ) ein Maximum, in der Ebene der zweizähligen Achsen verschwindet sie. Im zweiten Falle ist die Dichte proportional  $\sin^2 \vartheta$ , hat also den umgekehrten

Verlauf. Wenn etwa in der tetragonalen Achse nahe dem betrachteten Atom positive Ionen liegen, senkrecht dazu jedoch erst in erheblich größerer Entfernung, so wird der erste Fall einem Energieminimum entsprechen und vice versa.

Am interessantesten sind die Verhältnisse bei kubischer Symmetrie des Atoms im Kristall. Ein  $p$ -Elektron hat hier überhaupt keine bevorzugte Einstellung, alle „Plätze“ der  $p$ -Schale sind energetisch gleichwertig und infolgedessen die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines  $p$ -Elektrons in nullter Näherung kugelsymmetrisch um den Kern verteilt. Ein  $d$ -Elektron dagegen kann entweder einen Platz in der vier Quantenzellen umfassenden  $d_{\gamma}$ -Unterschale einnehmen — das wird ein  $d$ -Elektron eines negativen Ions im NaCl-Typ z. B. stets tun — oder in der sechszelligen  $d$ -Schale, je nachdem welcher der beiden Kristallterme tiefer liegt. Im ersten Fall wird seine Eigenfunktion entweder  $P_2^0$  oder ebenso wahrscheinlich  $\sqrt{2} P_2^2 \cos 2\varphi$  sein und seine Dichte bis auf einen vom Kernabstand abhängigen Faktor gegeben durch:

$$(7) \quad \left\{ \begin{aligned} \varrho &= (P_2^0)^2 + 2 (P_2^2)^2 \cos^2 2\varphi = \frac{5}{4} \left( \frac{3}{2} \cos^2 \vartheta - \frac{1}{2} \right)^2 \\ &\quad + \frac{5}{4} \cdot \frac{3}{4} \cdot \sin^4 \vartheta \cos^2 2\varphi. \end{aligned} \right.$$

(Die Wahrscheinlichkeiten, die sich aus beiden Eigenfunktionen ergeben, sind zu addieren.) Diese Dichte erreicht ein Maximum  $\varrho = \frac{5}{4}$  in den drei vierzähligen Achsen

$$\left( \vartheta = 0, \quad \vartheta = \frac{\pi}{2} \quad \varphi = 0, \quad \vartheta = \frac{\pi}{2} \quad \varphi = \frac{\pi}{2} \right)$$

und ein Minimum  $\varrho = 0$  in den dreizähligen Achsen

$$\left( \cos \vartheta = \sqrt{\frac{1}{3}}, \quad \vartheta = 54^\circ 44', \quad \varphi = \frac{\pi}{4} \right).$$

Tabelle 14

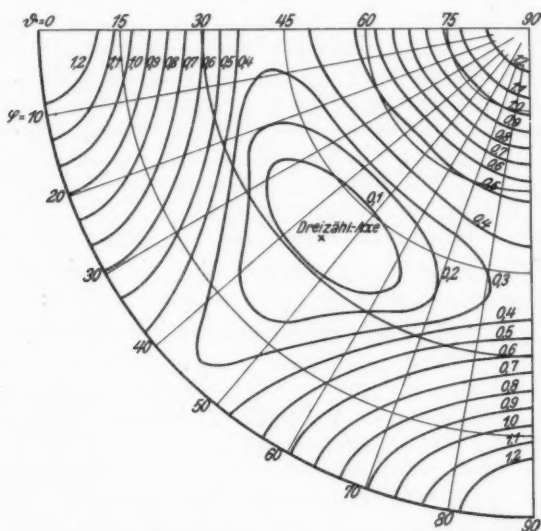
Dichteverteilung eines  $d_{\gamma}$ -Elektrons bei kubischer Symmetrie

$\vartheta$	$\varphi = 0$	10	20	30	40	45°
0	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25
10	1,14	1,14	1,14	1,14	1,14	1,14
20	0,87	0,87	0,87	0,86	0,86	0,86
30	0,55	0,54	0,52	0,50	0,49	0,49
40	0,37	0,35	0,30	0,25	0,22	0,21
50	0,34	0,31	0,21	0,10	0,03	0,02
60	0,61	0,55	0,39	0,21	0,10	0,08
70	0,92	0,83	0,61	0,36	0,20	0,18
80	1,16	1,06	0,80	0,50	0,31	0,28
90	1,25	1,14	0,86	0,55	0,34	0,31

Fig. 2 stellt die Dichteverteilung graphisch dar.

Liegt andererseits der dreifache Term  $d_e$  tiefer, so ist die Elektronendichte in der dreizähligen Achse (Würfel-diagonale) am größten.

Diese Bevorzugung einer Achse des Kristalls durch die Elektronendichte ist bereits ein Effekt nullter Näherung,



Elektronendichteverteilung des  $d_y$ -Elektrons bei kubischer Symmetrie  
Fig. 2

genau wie schon in nullter Näherung die Elektronen zweier H-Atome, die sich zum Molekül vereinigen, aufeinander zuzustreben scheinen.<sup>1)</sup> Als nullte Näherung ist dabei in üblicher Weise eine solche verstanden, die nur aus den Eigenfunktionen des ungestörten Problems die passenden herausgreift, ohne die Störung der Eigenfunktion zu berücksichtigen. Bei Durchführung weiterer Näherungen bleibt natürlich keine Dichtefunktion mehr kugelsymmetrisch, es ist eben dann die Zerlegung der Eigenfunktionen in ein Produkt eines radial-

1) F. London, Ztschr. f. Phys. 46, S. 455. 1928.



abhängigen Faktors und einer Kugelfunktion überhaupt nicht mehr legitim. Es findet bei diesen weiteren Näherungen zwar keine Termaufspaltung mehr statt, aber immerhin noch eine stetige Verschiebung des Termwerts und Deformation der Eigenfunktion.

Auch die Verteilung der Gesamtladung einer abgeschlossenen Schale ist natürlich nicht mehr kugelsymmetrisch, wenn man die höheren Näherungen für die Eigenfunktion berechnet, d. h. die Deformation durch das Kristallfeld berücksichtigt. Dagegen bleibt in nullter Näherung die Kugelsymmetrie abgeschlossener Schalen erhalten, wie auch der Gesamttermwert der abgeschlossenen Schale in seiner Eigenschaft als  $^1S$ -Term niemals eine Aufspaltung zeigen kann.

#### § 15. Wechselwirkung der im Kristall orientierten Elektronen verschiedener Schalen

Wir haben nun die Aufgabe, die bei starkem und bei mittlerem Kristallfeld auftretenden Terme des Atoms im Kristall einander zuzuordnen (Fall 1 und 2 der Einleitung). Wir gehen in beiden Fällen aus von der Angabe der Quantenzahlen der außerhalb von abgeschlossenen Schalen befindlichen Elektronen, welche wir zunächst als entkoppelt annehmen. Im Fall des starken Kristallfeldes haben wir dann zunächst die Drehimpulse der einzelnen Elektronen zum Kristall zu orientieren (vgl. voriger Paragraph) und dann die Wechselwirkung der Elektronen unter Beibehaltung ihrer Orientierung zu untersuchen. Im zweiten Falle (mittleres Kristallfeld) haben wir die Wechselwirkung im freien Atom zu berücksichtigen, d. h. die Bahndrehimpulse der Elektronen zuerst zum Gesamtbahnimpuls  $l$  des Atoms zusammenzusetzen und dann die Einstellung dieses Drehimpulses im Kristall zu untersuchen. Bei *mittlerer* Kristallaufspaltung ist — ohne Anregung — zunächst der Grundzustand des freien Atoms fest vorgegeben, und im Kristall kann das Atom immer nur in einem Zustand sein, der aus dem Grundzustand durch Starkeffektaufspaltung hervorgeht. Dagegen sucht bei starkem Kristallfeld zunächst jedes Elektron für sich die energetisch tiefste Lage; durch Zusammenwirken der bereits orientierten Elektronen kann ein beliebiger Term des Atoms im Kristall entstehen, welcher bei Aufhebung des Kristallfeldes gar nicht immer in den Grundterm des freien Atoms überzugehen braucht.

Diesen Sachverhalt haben wir gruppentheoretisch zu untersuchen. Nehmen wir etwa zwei Elektronen mit den azimutalen Quantenzahlen  $l$  und  $\lambda$  an, so wird die Transformation ihrer Eigenfunktionen bei Drehungen des Atoms durch die Darstellungen  $d_l$  und  $d_\lambda$  der Drehgruppe gegeben. Im Fall 1 (starkes Kristallfeld) reduzieren wir  $d_l$  und  $d_\lambda$  zunächst einzeln als Darstellungen der Kristallsymmetriegruppe aus (Orientierung des einzelnen Elektrons im Kristall), es sei

$$d_l = \sum \alpha_{lk} \gamma_k,$$

$$d_\lambda = \sum \alpha_{\lambda n} \gamma_n;$$

die Energie des aus beiden Elektronen bestehenden Systems ist dann zunächst die Summe der Energien der einzelnen Elektronen,  $E_k + E_n$ ; die Eigenfunktion ist als antisymmetrisiertes Produkt der Eigenfunktionen der einzelnen Elektronen anzusetzen und transformiert sich bei Symmetrioperationen entsprechend der Darstellung  $\gamma_k \cdot \gamma_n$  der Kristallgruppe. Nun berücksichtigen wir die Wechselwirkung der beiden Elektronen bei festgehaltener Orientierung, d. h. bei festgehaltenen Termen der einzelnen Elektronen. Dann spaltet der Term  $E_k + E_n$  auf in mehrere Terme, welche den irreduziblen Bestandteilen von  $\gamma_k \cdot \gamma_n$  entsprechen:

$$\gamma_k \cdot \gamma_n = \sum \beta_{kn}^i \Gamma_i.$$

Fall 2: Wir berücksichtigen zuerst die Elektronenwechselwirkung im freien Atom, indem wir  $d_l \cdot d_\lambda$  als Darstellung der Drehgruppe ausreduzieren:<sup>1)</sup>

$$d_l \cdot d_\lambda = \sum_{|l-\lambda|}^{l+\lambda} D_\varrho.$$

Dann setzen wir das fertige Atom in den Kristall ein, und haben  $D_\varrho$  als Darstellung der Kristallgruppe auszuredizieren:

$$D_\varrho = \sum \alpha_{\varrho i} \Gamma_i.$$

Die Reihenfolge der gruppentheoretischen Reduktionen korrespondiert der Reihenfolge der Störungsrechnungen, d. h. dem Größenverhältnis der Beiträge von Kristallfeld und Elektronenwechselwirkung zum Termwert. Die Anzahl der end-

1) E. Wigner u. J. v. Neumann, Ztschr. f. Phys. 49. S. 73. E. Fues, ebenda 51. S. 817. 1928.

gültigen Terme mit bestimmter Darstellungseigenschaft muß auf beiden Wegen gleich herauskommen. Die Zuordnung der einzelnen Terme bei starkem und mittlerem Kristallfeld zueinander kann durch die Forderung erfolgen, daß Kristallterme des Gesamtatoms, die zur gleichen Darstellung der Symmetriegruppe des Kristalls gehören, sich nicht überschneiden dürfen, wenn man sich das Kristallfeld langsam von mittlerer zu großer Stärke anwachsend denkt.

*Beispiel:* Um von Einschränkungen des Pauliprinzipis frei zu sein, untersuchen wir die Terme eines Systems, bestehend aus zwei  $d$ -Elektronen mit *verschiedenen* Hauptquantenzahlen  $n_1$  und  $n_2$ , im kubischen Kristall:

Fall 1: Große Aufspaltung im Kristall.

a) Ausreduktion der zur Eigenfunktion des Einzelelektrons gehörigen Darstellung der Drehgruppe als Darstellung der Kristallgruppe (vgl. Tab. 1):

$$d_2 = \gamma_3 + \gamma_5.$$

Wir erhalten ohne Elektronenwechselwirkung vier Terme: Beide Elektronen können im Zustand  $\gamma_3$ , beide im Zustand  $\gamma_5$  oder je eines in jedem Zustand sein, wobei es nicht gleichgültig ist, welches Elektron im Zustand  $\gamma_3$  ist, da die beiden Elektronen durch die Hauptquantenzahl unterschieden sind. Die Terme ohne Wechselwirkung entsprechen den Darstellungen  $\gamma_3 \cdot \gamma_3$ ,  $\gamma_3 \cdot \gamma_5$ ,  $\gamma_5 \cdot \gamma_3$  bzw.  $\gamma_5 \cdot \gamma_5$  der Kristallgruppe.

b) Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung, Aufspaltung jedes Terms in a, entsprechend den irreduziblen Bestandteilen seiner Darstellung.<sup>1)</sup>

$$\gamma_3 \cdot \gamma_3 = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3,$$

$$\gamma_3 \cdot \gamma_5 = \Gamma_4 + \Gamma_5,$$

$$\gamma_5 \cdot \gamma_5 = \Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5.$$

Fall 2: Mittlere Aufspaltung im Kristall.

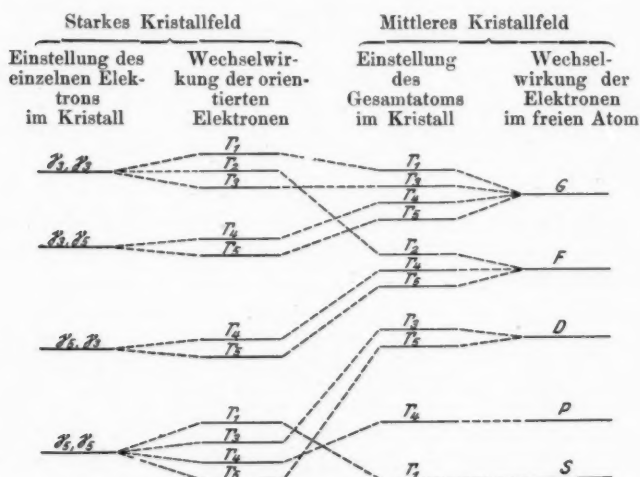
a) Wechselwirkung der Elektronen im freien Atom:

$$d_2 \cdot d_2 = D_0 + D_1 + D_2 + D_3 + D_4.$$

1) Wir bezeichnen die Darstellung, entsprechend der sich die Eigenfunktionen des einzelnen Elektrons transformieren, mit kleinen, diejenige der Eigenfunktion des Gesamtsystems mit großen griechischen Buchstaben.

Das freie Atom kann im  $S$ -,  $P$ -,  $D$ -,  $F$ -,  $G$ -Zustand sein; welches davon der tiefste Term ist, läßt sich ohne genaue Rechnung natürlich nicht entscheiden.

b) Einstellung des gesamten Bahndrehimpulses im Kristall, Ausreduktion der Darstellung der Drehgruppe, die dem Term



Terme eines Systems von zwei  $d$ -Elektronen verschiedener Hauptquantenzahl bei kubischer Symmetrie

Fig. 3

des Gesamtatoms entspricht, als Darstellung der Oktaedergruppe (Tab. 1):

$$D_0 = \Gamma_1,$$

$$D_1 = \Gamma_4,$$

$$D_2 = \Gamma_3 + \Gamma_5,$$

$$D_3 = \Gamma_2 + \Gamma_4 + \Gamma_5,$$

$$D_4 = \Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5.$$

Wir erhalten in Summa ersichtlich die gleichen Terme wie vorher. Die Zuordnung ist bei willkürlichen Annahmen über die gegenseitige Lage der Terme in Fig. 3 vorgenommen.

# § 16. Wechselwirkung von orientierten Elektronen der gleichen Schale

Um nur die nach dem Pauli-Prinzip erlaubten Terme eines Systems mehrerer Elektronen mit gleicher Haupt- und Azimutalquantenzahl zu erhalten, geht man am einfachsten analog vor wie beim entsprechenden Problem im freien Atom: Man hebt die noch bestehenden Termentartungen ganz oder teilweise auf, indem man etwa bei kubischer Symmetrie eine Achse etwas gedehnt annimmt und dadurch die Symmetrie auf tetragonale reduziert; jeder entartete Term des einzelnen Elektrons im kubischen System spaltet dabei in Terme niedrigerer Entartung im tetragonalen System auf, deren Wechselwirkung einfach zu behandeln ist. Man erhält auf diese Weise die Terme des Systems zweier Elektronen im Feld von tetragonaler Symmetrie, und hat diese dann wieder zu Termen im kubischen Feld zusammenzufügen. Die irreduziblen Darstellungen der Oktaedergruppe  $F_4$  enthalten nun, wenn man sie an Hand der Tab. 1, 5, 7 und 11 als Darstellungen der tetragonalen Drehgruppe ausreduziert, folgende irreduzible Bestandteile<sup>1)</sup>:

$$F_1 = G_1 \quad F_2 = G_3 \quad F_3 = G_1 + G_3 \quad F_4 = G_2 + G_5 \quad F_5 = G_4 + G_5 \\ F_6 = G_6 \quad F_7 = G_6 \quad F_8 = G_6 + G_7$$

Es ist nützlich, auch die Entartung des zweifachen Terms  $G_5$  der tetragonalen Gruppe noch aufzugeben, indem man eine der zweizähligen Achse der tetragonalen Symmetriegruppe nochmals vor der anderen auszeichnet, und dadurch die Symmetrie auf rhombische beschränkt. Die Ausreduktion ergibt:

$$G_1 = G_3 = \mathfrak{G}_1 \quad G_2 = G_4 = \mathfrak{G}_2 \quad G_5 = \mathfrak{G}_3 + \mathfrak{G}_4.$$

Die Darstellungen der rhombischen Gruppe sind sämtlich ein-dimensional, das Produkt zweier Darstellungen ist also wieder eine irreduzible Darstellung:

$$\mathfrak{G}_1 \mathfrak{G}_i = \mathfrak{G}_i \quad \mathfrak{G}_i^2 = \mathfrak{G}_1 \quad \mathfrak{G}_2 \mathfrak{G}_3 = \mathfrak{G}_4 \quad \mathfrak{G}_3 \mathfrak{G}_4 = \mathfrak{G}_2 \quad \mathfrak{G}_4 \mathfrak{G}_2 = \mathfrak{G}_3.$$

Wir behandeln als Beispiel die Wechselwirkung zweier  $d$ -Elektronen gleicher Hauptquantenzahl bei kubischer Symmetrie und starkem Kristallfeld. Die  $d$ -Schale spaltet zunächst auf

1) Wir schreiben in diesem Paragraphen Darstellungen der kubischen Gruppe mit griechischen, der tetragonalen mit lateinischen und der rhombischen mit deutschen Buchstaben.

in die  $\gamma_3(d_7)$ -Unterschale mit 4 Plätzen (wir müssen bei Abzählung der Plätze den zwei möglichen Spinrichtungen Rechnung tragen) und die  $\gamma_5$ -Unterschale (Term  $d_8$ ) mit 6 Plätzen. Ist ein Elektron in jeder Unterschale, so entstehen durch Wechselwirkung sämtliche Terme des Zweielektronensystems, deren Darstellung irreduzible Bestandteile von

$$\gamma_3 \gamma_5 = \Gamma_4 + \Gamma_5$$

sind, und zwar jeweils ein Tripletterm und ein Singulettterm, weil die Spinrichtung der beiden Elektronen wegen der verschiedenen Schwerpunktseigenfunktion noch beliebig bleibt. Das gesamte Quantengewicht dieser Terme ist  $4 \cdot 6 = 24$ .

Sind dagegen beide Elektronen in der  $\gamma_3$ -Unterschale, so sind von 16 Wechselwirkungsweisen nur  $\frac{4 \cdot 3}{2} = 6$  erlaubt. Die Darstellungseigenschaften der Terme des Systems der zwei Elektronen sind wieder gegeben durch die irreduziblen Bestandteile von

$$\gamma_3 \gamma_3 = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3,$$

aber die Vielfachheit der einzelnen Terme ist noch unbekannt. Wir denken uns die Symmetrie, wie oben beschrieben, auf tetragonale vermindert, dann spaltet die  $\gamma_3$ -Schale auf in die  $g_1$  und  $g_3$ -Unterschale der tetragonalen Symmetrie mit je 2 Plätzen. Beide Elektronen in der  $G_1$ -Unterschale unterzubringen, ist nun nur auf eine Weise möglich, nämlich wenn sie entgegengesetzten Spin haben. Dagegen gibt es vier Möglichkeiten, je ein Elektron in  $g_1$  und  $g_3$  unterzubringen, weil dann der Spin beliebig ist. Man erhält:

$g_1 \cdot g_1 = G_1$	Quantengewicht	$1 \quad m_s = 0$
$g_1 \cdot g_3 = G_3$	,,	$4 \quad m_s = -1 \ 0 \ 0 \ 1$
$g_3 \cdot g_3 = G_1$	,,	$1 \quad m_s = 0$

Das sind drei Singuletterme mit den Darstellungseigenschaften  $G_1$ ,  $G_3$ ,  $G_1$  und ein Tripletterm  $G_3$ . Durch Vergleich mit (19) sieht man, daß der Term  $\Gamma_2$  des Zweielektronensystems ein Triplett,  $\Gamma_1$  und  $\Gamma_3$  dagegen Singuletterme sind.

Ebenso behandeln wir die Wechselwirkung zweier Elektronen in der kubischen  $\gamma_5$ -Schale:

$$\gamma_5 \cdot \gamma_5 = \Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5 \quad \text{Quantengewicht } \frac{6 \cdot 5}{2} = 15.$$

Reduktion auf tetragonale Symmetrie:

$$g_5 = g_4 + g_5,$$

$$g_4 \cdot g_4 = G_1$$

$$g_4 \cdot g_5 = G_5$$

$$g_5 \cdot g_5 = G_1 + G_2 + G_3 + G_4$$

$$\text{Quantengewicht} \quad 1 m_s = 0,$$

$$,, \quad 8 m_s = -1001,$$

$$,, \quad 6 m_s = ?$$

Starkes Kristallfeld

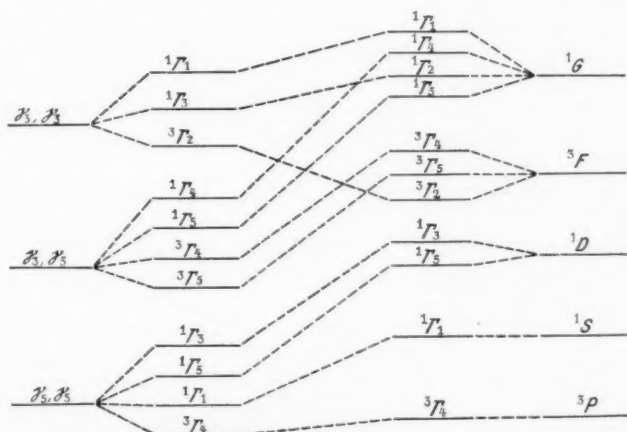
Orientierung  
der Einzel-  
elektronen  
im Kristall

Wechsel-  
wirkung der  
orientierten  
Elektronen

Mittleres Kristallfeld

Orientierung  
des  
Gesamtatoms  
im Kristall

Wechselwir-  
kung d. Elek-  
tronen des  
freien Atoms



Terme eines Systems zweier  $d$ -Elektronen gleicher Hauptquantenzahl bei kubischer Symmetrie

Fig. 4

Weitere Reduktion auf rhombische Symmetrie:

$$g_5 = g_3 + g_4,$$

$$g_3 \cdot g_3 = G_1$$

$$g_3 \cdot g_4 = G_2$$

$$g_4 \cdot g_4 = G_1$$

$$\text{Quantengewicht} \quad 1 m_s = 0,$$

$$,, \quad 4 m_s = -1001,$$

$$,, \quad 1 m_s = 0.$$

Zusammenfassung zu Zweielektronentermen bei tetragonaler Symmetrie:

$$g_5 g_5 = {}^1G_1 + {}^1G_2 + {}^1G_3 + {}^3G_4 \quad \text{oder} \quad {}^1G_1 + {}^3G_2 + {}^1G_3 + {}^1G_4.$$

Zusammenfassung zu Termen bei kubischer Symmetrie:

$$\gamma_5 \gamma_5 = {}^1I_1 + {}^1I_3 + {}^1I_4 + {}^3I_5 \quad \text{oder} \quad {}^1I_1 + {}^1I_3 + {}^3I_4 + {}^1I_5.$$

Ob  $I_4$  oder  $I_5$  der Tripletterm ist, entscheidet sich je nach der Azimutalquantenzahl  $l$  der beiden  $\gamma_5$ -Elektronen, in unserem Fall  $l=2$  ist  $I_5$  der Tripletterm.

Die Zuordnung der Terme des aus zwei  $d$ -Elektronen bestehenden quantenmechanischen Systems bei willkürlichen Annahmen über die Lage der Terme zueinander ersieht man aus Fig. 4.

In genau der gleichen Weise läßt sich die Wechselwirkung von mehr als zwei im Kristall orientierten Elektronen behandeln und so die Zuordnung von Termen im „starken“ und „mittleren“ Kristallfeld vollständig durchführen. Wir geben die Darstellungseigenschaften der Kristallterme, die bei Wechselwirkung von mehreren Elektronen der gleichen Unterschale bei kubischer Symmetrie entstehen können:

Tabelle 15

Anzahl der Elektr.	Unterschale $\gamma_3$	Unterschale $\gamma_4$	Unterschale $\gamma_5$
1	${}^2I_3$	${}^2I_4$	${}^2I_5$
2	${}^1I_1 + {}^3I_2 + {}^1I_3$	$\left\{ \begin{matrix} {}^1I_1 + {}^1I_3 + {}^1I_4 + {}^3I_5 \\ {}^1I_1 + {}^1I_3 + {}^3I_4 + {}^1I_5 \end{matrix} \right\}$	wie $\gamma_4$
3	${}^2I_3$	$\left\{ \begin{matrix} {}^4I_1 + {}^2I_3 + {}^2I_4 + {}^2I_5 \\ {}^4I_2 + {}^2I_3 + {}^2I_4 + {}^2I_5 \end{matrix} \right\}$	$\left\{ \begin{matrix} {}^4I_1 + {}^2I_3 + {}^2I_4 + {}^2I_5 \\ {}^4I_2 + {}^2I_3 + {}^2I_4 + {}^2I_5 \end{matrix} \right\}$
4	${}^1I_1$	wie bei 2 Elektronen in der Schale	
5	—	${}^2I_4$	${}^2I_5$
6	—	${}^1I_1$	${}^1I_1$

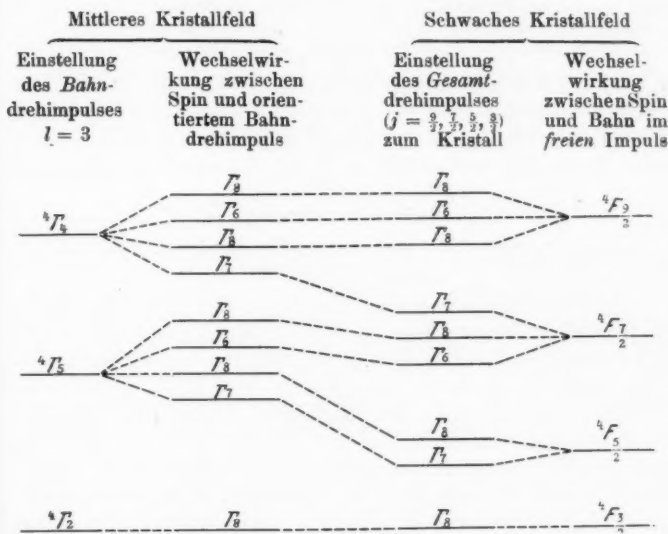
### § 17. Wechselwirkung zwischen Bahndrehimpuls und Spin

Ein Atom sei beschrieben durch seinen Bahndrehimpuls  $l$  und den Gesamtspin  $s$  (Termmultiplizität  $2s+1$ ). D. h. bei gemeinsamer Drehung aller Elektronenschwerpunkte um den Kern unter Beibehaltung der Spinrichtung transformiert sich die Hyperfunktion des Atoms entsprechend der Darstellung  $D_l$  der Drehgruppe; bei Drehung der Spinrichtung allein entsprechend der Darstellung  $D_s$ .<sup>1)</sup>

1) Die erste Drehung entspricht der Transformation  $P_{\mathfrak{H}}$  bei Wigner und J. v. Neumann, a. a. O., die zweite der Transformation  $Q_{\mathfrak{H}}$ .



Im Fall 2 der Einleitung (Starkeffektaufspaltung im Kristall *groß* gegen die Multiplettaufspaltung) stellt sich der Bahndrehimpuls  $l$  für sich zum Kristall ein; das *Gesamtmultiplett* ist als Ausgangszustand zu nehmen und spaltet im Kristall auf in Starkeffekt Komponenten, welche den irreduziblen



Einstellung eines Atoms im  $^4F$ -Zustand im mittleren und schwachen Kristallfeld von kubischer Symmetrie

Fig. 5

Bestandteilen  $\Gamma_4$  der Darstellung  $D_l$  der Kugeldrehgruppe entsprechen:

$$D_l = \sum \alpha_{l\lambda} \Gamma_\lambda.$$

Jede dieser Starkeffekt Komponenten spaltet nun durch Wechselwirkung mit dem Spin weiter auf:

$$\Gamma_\lambda D_s = \sum \alpha_{\lambda\mu} \Gamma_\mu,$$

dabei ist diese weitere Aufspaltung von der Größenordnung der Multiplettaufspaltung, doch ist die Anzahl der Komponenten eines Terms  $\Gamma_\lambda$  im allgemeinen nicht gleich  $2s + 1$ .

Im Fall 3 (Kristallaufspaltung *klein* gegen Multipllett-aufspaltung) setzen sich Spin und Bahndrehimpuls zunächst zum Gesamtdrehimpuls  $j$  des Atoms zusammen:

$$D_l D_s = \sum_{|l-s|}^{l+s} D_j$$

und dieser orientiert sich zu den Kristallachsen:

$$D_j = \sum \alpha_{j\mu} \Gamma_\mu,$$

d. h. jede Multipllettkomponente *einzel*n erleidet im Kristall eine weitere Aufspaltung von geringerer Größe als die Multipllett-aufspaltung. Fig. 5 zeigt die Aufspaltung eines  $^4F$ -Terms bei kubischer Symmetrie und mittlerem bzw. schwachem Kristallfeld.<sup>1)</sup>

#### IV. Größe der Aufspaltung

##### § 18. Allgemeine Formel für den Term eines Elektrons im Ionenkristall

Nachdem wir uns bisher qualitativ über den Starkeffekt im Kristall orientiert haben, wollen wir nun wenigstens für den Fall des starken Kristallfeldes (jedes Elektron sein eigener Termwert) auch die Größe der Aufspaltung berechnen. Dabei zeigt sich, daß ganz allgemein der Starkeffekt im inhomogenen Feld des Kristalls formal ein Effekt *erster* Ordnung ist, im Gegensatz zum Starkeffekt im homogenen Feld, bei dem die Störungsenergie erster Ordnung stets verschwindet. Von den Termen, die im Kristallfeld aus dem Term  $n, l$  des Elektrons im freien Atom entstehen, möge nur einer zur Darstellung  $\Gamma_\lambda$  der Kristallgruppe gehören. Dann beträgt die Lage dieses Terms  $\lambda$  relativ zu der des ungestörten Terms im freien Atom:

$$(8) \quad E_\lambda = - \int e V \psi_{n l \lambda}^2 d\tau$$

—  $V e$  ist die potentielle Energie des Elektrons im Feld der fremden Atome des Kristalls,  $\psi_{n l \lambda}$  eine beliebige von den zum Term  $(n, l, \lambda)$  gehörigen Eigenfunktionen nullter Näherung.  $\psi_{n l \lambda}$  läßt sich schreiben als Produkt eines radialabhängigen Faktors und eines Linearaggregats von Kugelfunktionen:

$$(9) \quad \psi_{n l \lambda} = \psi_{n l} \sum_{m=0}^l c_{lm} P_l^m(\cos \vartheta) \cos m \varphi.$$

1) Praktisch kommen wohl meist Übergänge zwischen mittleren und starkem (bzw. mittlerem und schwachem) Kristallfeld vor.

Wir brauchen also Integrale der Form:

$$(10) K'_{m\mu} = - \int V e \psi_{nl}^2(r) P_l^m(\cos \vartheta) P_l^\mu(\cos \vartheta) \frac{\cos m\varphi}{\sin \mu\varphi} d\tau.$$

Ersichtlich können wir mit Hilfe solcher Integrale auch dann sämtliche Termwerte bestimmen, wenn mehrere Terme zur gleichen Darstellung der Kristallgruppe gehören (§ 10/11) und man zur Berechnung der Eigenwerte ein spezielles Störungsproblem ansetzen muß, in welches die Matrixglieder:

$$\varepsilon_{ii} = - \int V e \psi_{nl}^2 d\tau,$$

$$\varepsilon_{ik} = - \int V e \psi_{nl} \psi_{nlk} d\tau$$

eingehen.

Nun verschwinden bei mindestens rhombisch-holoedrischer Symmetrie von den Integralen  $K_{m\mu}$  zunächst alle, welche  $\cos m\varphi$  und  $\sin \mu\varphi$  gemischt enthalten. Denn bei Spiegelung an der  $XZ$ -Ebene geht  $V$  in sich, dagegen  $\cos m\varphi \sin \mu\varphi$  in den entgegengesetzt gleichen Wert über, das Integral  $K_{m\mu}$  muß aber gegen derartige Änderungen der Integrationsvariablen invariant sein, also verschwinden. Wir schreiben jetzt:

$$K_{m\mu}^{\cos} = - \int V e \psi_{nl}^2(r) P_l^m(\cos \vartheta) P_l^\mu(\cos \vartheta) \cos m\varphi \cos \mu\varphi d\tau \\ = - \frac{1}{2} \int V e \psi_{nl}^2 P_l^m P_l^\mu [\cos(m - \mu)\varphi + \cos(m + \mu)\varphi],$$

$$K_{m\mu}^{\sin} = - \frac{1}{2} \int V e \psi_{nl}^2 P_l^m P_l^\mu [\cos(m - \mu)\varphi - \cos(m + \mu)\varphi].$$

Drehen wir das Koordinatensystem um die  $Z$ -Achse durch  $\pi$ , so geht  $V$  in sich über, bei ungeraden  $m \pm \mu$  wechselt aber  $\cos(m \pm \mu)\varphi$  sein Vorzeichen, so daß:

$$\int V e \psi_{nl}^2 P_l^m P_l^\mu \cos(m \pm \mu)\varphi d\tau = 0, \quad m \pm \mu \text{ ungerade.}$$

Jetzt spezialisieren wir von rhombischer auf tetragonale Symmetrie. Dann geht  $V$  auch bei Drehungen um  $Z$  durch  $\pi/2$  stets in sich über, während  $\cos(m \pm \mu)\varphi$  bei dieser Drehung sein Vorzeichen wechselt, falls  $\frac{m \pm \mu}{2}$  ungerade ist. Also bleiben bei

tetragonaler und natürlich auch bei kubischer Symmetrie nur die Integrale:

$$(10a) K_{m\mu} = - \int V e \psi_{nl}^2 P_l^m P_l^\mu \cos 4\sigma \varphi d\tau \quad (4\sigma = m \pm \mu)$$

von Null verschieden, analog bei hexagonaler Symmetrie:

$$(10b) K_{m\mu} = - \int V e \psi_{nl}^2 P_l^m P_l^\mu \cos 6\sigma \varphi d\tau \quad (6\sigma = m \pm \mu).$$

Wir setzen nun voraus, daß wir einen Ionenkristall vor uns haben und schreiben das Potential  $V$  als Summe der von allen Ionen außer dem gerade betrachteten „Aufion“ herrührenden Potentiale (erregendes Potential):

$$(11) \quad V = \sum_i \frac{l_i}{r_i}.$$

Wir legen den Nullpunkt unseres Polarkoordinatensystems in den Kern des Aufions; die Koordinaten des  $i$ ten Ions (Kraftions) seien  $R_i, \Theta, \Phi$ , die des Aufpunktes  $r, \vartheta, \varphi$ ; der Winkel zwischen den vom Kern des Aufions nach diesen beiden Punkten gezogenen Radiivektoren  $\alpha, r_i$  ist der Abstand Aufpunkt-Kraftion.

Wir entwickeln das vom  $i$ ten Ion auf den Aufpunkt ausgeübte Potential nach Kugelfunktionen, die wir in quantenmechanisch üblicher Weise normieren ( $\int (P_l^m)^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = 1$ ):

$$\frac{1}{r_i} = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{r^s}{R_i^{s+1}} \sqrt{\frac{2}{2s+1}} P_s^0(\cos \alpha).$$

Wegen der Definition von  $\alpha$  folgt aus dem Additionstheorem der Kugelfunktionen:

$$\frac{1}{r_i} = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{r^s}{R_i^{s+1}} \frac{2}{2s+1} \sum_{\varrho=-s}^{+s} P_s^{\varrho}(\cos \Theta) P_s^{\varrho}(\cos \vartheta) e^{i\varrho(\Phi-\varphi)}$$

und der Beitrag des  $i$ ten Ions zum Integral  $K_{m\mu}$  wird:

$$\begin{aligned} K_{m\mu}^i = & -e e_i \int \psi_{nl}^2(r) r^2 dr \sum_{s=0}^{\infty} \frac{r^s}{R_i^{s+1}} \cdot \frac{2}{2s+1} \sum_{\varrho=-s}^{+s} P_s^{\varrho}(\cos \Theta) \\ & \cdot \int_0^{\pi} \sin \vartheta d\vartheta P_s^{\varrho}(\cos \vartheta) P_l^m(\cos \vartheta) P_l^\mu(\cos \vartheta) \\ & \cdot \int_0^{2\pi} d\varphi \cos 4\sigma \varphi (\cos \varrho \varphi \cos \varrho \Phi + \sin \varrho \varphi \sin \varrho \Phi) = -e e_i \\ & \cdot \int \psi_{nl}^2 r^2 dr \sum_{s=0}^{\infty} \frac{r^s}{R_i^{s+1}} \sqrt{\frac{2}{2s+1}} P_s^{4\sigma}(\cos \Theta) \cos 4\sigma \Phi \cdot \alpha_{lm\mu}^{s\sigma} \end{aligned}$$

wobei:

$$(12) \quad \alpha_{l m \mu}^{\sigma} = \sqrt{\frac{2}{2s+1}} \int P_s^{4\sigma} P_l^m P_l^\mu \sin \vartheta d\vartheta$$

der „Entwicklungskoeffizient“ des Kugelfunktionsproduktes  $P_l^m P_l^\mu$  nach der Kugelfunktion  $P_s^{4\sigma}$  ist. Man kann  $\alpha$  als ein Multipolmomentster Ordnung der „Übergangsfunktion“  $P_l^m P_l^\mu$  bezeichnen, es ist ein Zahlenfaktor von der Größenordnung 1 (vgl. § 19).

Nun ist:

$$(10c) \quad K_{m\mu}^i = -e e_i \sum_{s,\sigma} \frac{P_s^{4\sigma}(\cos \vartheta) \cos 4\sigma \Phi}{R_i^{s+1}} \bar{r}^s \alpha_{l m \mu}^{s\sigma},$$

wobei:

$$(13) \quad \bar{r}^s = \int r^s \psi_{n l}^2(r) r^2 dr$$

der Mittelwert der  $s$ ten Potenz des Abstandes des Elektrons vom Kern des Atoms ist, also eine Kleinigkeit mehr als die  $s$ te Potenz des „Bahnradius“ des Elektrons. Der Beitrag des Momentesster Ordnung zu  $K_{m\mu}^i$  ist also etwa proportional zu

$$\frac{e^2}{R_i} \cdot \frac{r^s}{R_i^{s+1}} \approx \text{Gitterenergie} \cdot \left( \frac{\text{Bahnradius des Elektrons}}{\text{Abstand des Kations vom Anion}} \right)^s$$

Da aber der Bahnradius kaum je größer als ein Viertel des Gitterabstandes sein wird, tragen die höheren Momente nur sehr wenig zu  $K_{m\mu}^i$  bei, und wir können uns auf die Betrachtung kleiner  $s$  beschränken. Nun ist aber sicher  $s \geq 4\sigma$ , so daß allein  $\sigma = 0$  oder 1 für die Termberechnung von Interesse sein werden.

A.  $\sigma = 0$ . Solche Integrale treten nach (10a) nur auf, wenn  $m = \mu$  ist, haben also stets die Form  $-\int V e \psi_{n l}^2 (P_l^m)^2 d\tau$ .

Die Betrachtung solcher Integrale allein genügt z. B. zur Berechnung der Größe der Terme, die bei kubischer Symmetrie aus einem  $d$ - oder  $f$ -Term entstehen. Man erhält zunächst:

$$K_{m m}^i = -e e_i \sum_{s=0}^{\infty} \frac{P_s^0(\cos \vartheta)}{R_i^{s+1}} \bar{r}^s \cdot \alpha_{l m m}^{s 0}.$$

Nach Definition der Kugelfunktionen ist:

$$\frac{P_s^0(\cos \vartheta)}{R_i^{s+1}} = \frac{1}{s!} \left( \frac{\partial^s}{\partial z^s} \frac{1}{R_i} \right) x = y = z = 0,$$

also wenn man über die Beiträge aller Ionen  $i$  summiert:

$$K_{mm} = -e \int V \psi_{ni}^2(r) [P_l^m(\cos \vartheta)]^2 d\tau \\ = -e \sum_{s=0}^{\infty} \bar{r}^s \cdot \frac{1}{s!} \left( \frac{\partial^s V}{\partial z^s} \right)_0 \alpha_{lm}^s.$$

Dabei ist:

$$(12a) \quad \alpha_{lm}^s = \alpha_{lm}^{s0} = \int P_s^0 (P_l^m)^2 \sin \vartheta d\vartheta.$$

Für  $s=0$  wird  $\alpha_{lm}^0 = 1$ ,  $\bar{r}^0 = 1$ , also:

$$K_{mm} = -e V_0 - e \sum_{s=1}^{\infty} \bar{r}^s \cdot \frac{1}{s!} \left( \frac{\partial}{\partial z} V \right)_0 \cdot \alpha_{lm}^s.$$

$-e V_0$  ist die potentielle Energie, welche das Elektron besitzen würde, wenn es im Kern des Aufions konzentriert wäre. Nun ist aber der *Schwerpunkt* aller Terme, die im Kristall aus einem Term  $(n, l)$  des freien Atoms entstehen, gegen diesen Term des freien Atoms gerade um den Betrag:

$$E_0 = -\frac{e}{2l+1} \int V \psi_{nl}^2(r) \sum_{\lambda} (P_{l\lambda})^2 d\tau = -e V_0$$

verschoben; denn die Dichtefunktionen nullter Näherung  $\psi_{nl}^2(r) P_{l\lambda}^2$ , die zu den einzelnen Kristalltermen  $(n, l)$  gehören, setzen sich nach dem Additionstheorem der Kugelfunktionen zusammen zu der kugelsymmetrischen Elektronendichte der abgeschlossenen Schale  $(2l+1) \psi_{nl}^2(r)$ , die Integration von  $V$  über eine Kugelschale liefert sodann das Potential  $V_0$  am Orte des Kerns.

Ein Term des Elektrons im Kristallatom mit der Eigenfunktion  $\psi_{nl}(r) P_l^m(\cos \vartheta) e^{\pm i m \varphi}$  hat also relativ zum Schwerpunkt aller Kristallterme mit der gleichen Hauptquantenzahl  $n$  und Azimutalquantenzahl  $l$  die Lage:

$$(14) \quad E_m = K_{mm} - E_0 = -e \sum_{s=1}^{\infty} \bar{r}^s \cdot \frac{1}{s!} \left( \frac{\partial^s V}{\partial z^s} \right)_0 \alpha_{lm}^s.$$

Den Hauptbeitrag zu (14) liefern, wie gesagt, die ersten Reihenglieder. Jedes Glied ist ein Produkt dreier unabhängiger Faktoren:

1. Mittelwert der  $\sigma$ -ten Potenz des Abstandes des Elektrons vom Kern.

2.  $\sigma$ -te Ableitung des Gitterpotentials  $V$  am Ort des Kerns des Aufions.

3. Eigentlicher Aufspaltungsfaktor  $\alpha_{lm}^*$  (Multipolmoment der Elektronendichte).

B.  $\sigma = 1$ . Summen der Form (10c) mit  $\sigma = 1$  treten auf bei Berechnung folgender Integrale (vgl. 10a):

$$\begin{aligned} & -e \int V \psi_{nl}^2 [P_l^2(\cos \vartheta)]^2 (\cos^2 2\varphi - \sin^2 2\varphi) d\tau \\ & \quad (2 + 2 = 4), \\ & -e \int V \psi_{nl}^2 P_l^1(\cos \vartheta) P_l^3(\cos \vartheta) \cos \varphi \cos 3\varphi d\tau \\ & \quad (1 + 3 = 4), \\ & -e \int V \psi_{nl}^2 P_l^{m+2} P_l^{m-2} \cos(m+2)\varphi \cos(m-2)\varphi d\tau \\ & \quad ((m+2) - (m-2) = 4). \end{aligned}$$

Der erste Integraltyp z. B. bestimmt den Abstand der beiden Terme mit den Eigenfunktionen  $\sqrt{2} P_l^2 \cos 2\varphi$  und  $\sqrt{2} P_l^2 \sin 2\varphi$  bei tetragonaler Symmetrie, die beiden anderen Typen treten vor allem dann auf, wenn mehrere Terme zur gleichen Darstellung gehören (vgl. das Matricelement  $\varepsilon_{13}$  in § 11, sowie § 22).

Das einzig wichtige Summenglied in (10c) ist in diesem Falle das Glied  $s = 4$  (wegen der Abnahme der Glieder mit wachsendem  $s$ ): Für dieses gilt:

$$\sqrt{\frac{2}{9}} P_4^4 = \sqrt{\frac{35}{128}} \sin^4 \vartheta$$

$$\frac{1}{R_l^3} \sqrt{\frac{35}{128}} \sin^4 \vartheta \cos 4\varphi = \frac{1}{16} \cdot \frac{1}{4!} \left( 4 \frac{\partial^4}{\partial x^4} + 4 \frac{\partial^4}{\partial y^4} - 3 \frac{\partial^4}{\partial z^4} \right) \frac{1}{R_l}.$$

Ferner ist mit Rücksicht auf die tetragonale Symmetrie:

$$\frac{\partial^4 V}{\partial x^4} = \frac{\partial^4 V}{\partial y^4},$$

also:

$$(15) \quad \begin{cases} K^{mm} = -e \cdot \frac{1}{4!} \cdot \frac{1}{16} \left( 8 \frac{\partial^4 V}{\partial x^4} - 3 \frac{\partial^4 V}{\partial z^4} \right) r^4 \\ \quad \cdot \int \sin^4 \vartheta P_l^m P_l^m \sin \vartheta d\vartheta + \text{Glieder höherer Ordnung.} \end{cases}$$

Bei kubischer oder nahe kubischer Symmetrie ist auch:

$$\frac{\partial^4 V}{\partial x^4} = \frac{\partial^4 V}{\partial z^4},$$

also:

$$(15a) \quad \left\{ \begin{aligned} K_{m\mu} &= -e \cdot \frac{1}{4!} \cdot \frac{5}{16} \frac{\partial^4 V}{\partial z^4} r^4 \\ &\cdot \int \sin^4 \vartheta P_l^m P_l^\mu \sin \vartheta d\vartheta + \text{Glieder höherer Ordnung.} \end{aligned} \right.$$

Bei hexagonaler Symmetrie ist überall 6 an Stelle von 4 zu schreiben, zu den Integralen mit  $\sigma = 0$  (vgl. A) treten also bestenfalls Beiträge der Multipolmomente 6. Ordnung.

#### § 19. Entwicklung von Quadraten und Produkten von Kugelfunktionen nach Kugelfunktionen

Uns interessieren einmal die Entwicklungskoeffizienten von Kugelfunktionsquadraten nach zonalen Kugelfunktionen:

$$(12a) \quad \alpha_{lm}^s = \sqrt{\frac{2}{2s+1}} \int P_l^0 (P_l^m)^2 \sin \vartheta d\vartheta,$$

sodann die Entwicklungskoeffizienten nach der Kugelfunktion  $P_4^4$ :

$$(16) \quad \left\{ \begin{aligned} \beta_{lm} &= \int \sin^4 \vartheta (P_l^m)^2 \sin \vartheta d\vartheta && \text{für } m = 2 \\ \beta'_{lm} &= \int \sin^4 \vartheta P_l^{m-1} P_l^{m+1} \sin \vartheta d\vartheta && \text{für } m = 2 \\ \beta''_{lm} &= \int \sin^4 \vartheta P_l^{m-2} P_l^{m+2} \sin \vartheta d\vartheta && \text{für } m \geq 2, \end{aligned} \right.$$

welche in (14) bzw. (15) eingehen.

Wir beginnen mit  $\alpha_{lm}^s$ : Da  $[P_l^m(\cos \vartheta)]^2$  ein Polynom in  $\cos \vartheta$  vom Grade  $2l$  ist, läßt es sich nach den ersten  $2l$  zonalen Kugelfunktionen *allein* entwickeln:

$$\alpha_{lm}^s = 0 \quad \text{für } s > 2l.$$

D. h. die Elektronendichteverteilung hat keine höheren Multipole als solche der  $2l$ ten Ordnung, unsere Reihe (14) zur Berechnung der Terme im Kristall ist stets endlich. Außerdem verschwinden alle Entwicklungskoeffizienten mit ungeradem Index  $s$ , weil  $(P_l^m)^2$  eine gerade Funktion in  $\cos \vartheta$  ist. Es bleibt zu berechnen:

$$\alpha_{lm}^s \quad \text{für } s = 2\sigma, \quad 0 \leq \sigma \leq l.$$

Hier interessieren vor allem die Entwicklungskoeffizienten mit kleinem  $s$ , welche wir nach der von Sommerfeld<sup>1)</sup> zur

1) A. Sommerfeld, Wellenmechanischer Ergänzungsband, S. 63.



Normierung der Kugelfunktionen benutzten Methode berechnen. Wir setzen also für einen Faktor  $P_l^m(x)$  den Differentialausdruck:

$$P_l^m(x) = \sqrt{\frac{l-m!}{l+m!} \cdot \frac{2l+1}{2}} \cdot \frac{(1-x^2)^{m/2}}{2^l \cdot l!} \cdot \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} \cdot (x^2-1)^l$$

den anderen schreiben wir als Polynom in  $x$ , wobei wir die beiden höchsten Potenzen benötigen (die andern verschwinden bei späteren Differentiationen)

$$P_l^m(x) = \sqrt{\frac{l-m!}{l+m!} \cdot \frac{2l+1}{2}} \cdot \frac{2l!}{2^l \cdot l! \cdot l-m!} \cdot (1-x^2)^{m/2} \cdot \left( x^{l-m} - \frac{(l-m)(l-m-1)}{2(2l-1)} x^{l-m-2} + \dots \right)$$

und erhalten durch partielle Integration:

$$\begin{aligned} \alpha_{lm}^2 &= \frac{2l+1!}{2^{2l+1} l!^2 l+m!} \int_{-1}^{+1} dx \left( \frac{3}{2} x^2 - \frac{1}{2} \right) (1-x^2)^m \\ &\quad \cdot \left( x^{l-m} - \frac{(l-m)(l-m-1)}{2(2l-1)} x^{l-m-2} \pm \dots \right) \cdot \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2-1)^l \\ &= (-)^{l+m} \frac{2l+1!}{2^{2l+2} l!^2 l+m!} \int_{-1}^{+1} (x^2-1)^l \cdot \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} [(1-x^2)^m \\ &\quad \cdot (3x^2-1) \left( x^{l-m} - \frac{(l-m)(l-m-1)}{2(2l-1)} x^{l-m-2} \pm \dots \right)] \\ &= (-)^l \cdot \frac{2l+1!}{2^{2l+2} l!^2} \int (x^2-1)^l \cdot \left[ \frac{3}{2} (l+m+2)(l+m+1)x^2 \right. \\ &\quad \left. - \left( 1+3m+3 \frac{(l-m)(l-m-1)}{2(2l-1)} \right) \right] dx \\ &= (-)^l \cdot \frac{2l+1!}{2^{2l+2} l!^2} \int \frac{3}{2} (l+m+2)(l+m+1)(x^2-1)^{l+1} \\ &\quad + \left[ \frac{3}{2} (l+m+2)(l+m+1) - \left( 1+3m+3 \frac{(l-m)(l-m-1)}{2(2l-1)} \right) \right] \\ &\quad \cdot (x^2-1)^l dx \\ &= - \frac{(l+1)^2}{(2l+2)(2l+3)} \cdot 3 \cdot (l+m+2)(l+m+1) \\ &\quad + \frac{1}{2} \cdot \left( \frac{3}{2} (l+m+2)(l+m+1) - \left( 1+3m+3 \frac{(l-m)(l-m-1)}{2(2l-1)} \right) \right) \cdot \end{aligned}$$

Die letzte Zeile folgt sofort aus:

$$\int_{-1}^{+1} (x^2 - 1)^k dx = (-1)^k \cdot \frac{2^{2k} \cdot k!}{2k+1!} \cdot 2.$$

Durch elementare Umformung ergibt sich schließlich:

$$(17) \quad \alpha_{lm}^2 = \int (P_l^m)^2 P_2^0 \sqrt{\frac{5}{2}} \sin \vartheta d\vartheta = \frac{l(l+1) - 3m^2}{(2l+3)(2l-1)}.$$

In ganz analoger Weise berechnet man  $\alpha_{lm}^4$ , wobei aber die drei höchsten Potenzen in dem Polynom gebraucht werden:

$$(17a) \quad \alpha_{lm}^4 = \frac{3}{4} \cdot \frac{3l^2(l+1)^2 - 30l(l+1)m^2 + 35m^4 - 6l(l+1) + 25m^2}{(2l+5)(2l+3)(2l-1)(2l-3)}.$$

Die Berechnung der weiteren Entwicklungskoeffizienten wird nun immer mühevoller, weil immer mehr Glieder der Reihe  $P_l^m(x)$  herangezogen werden müssen, sie sind ja auch für unsere Zwecke von geringerer Wichtigkeit. Immerhin kann man für kleine azimutale Quantenzahlen ( $l=3$  und  $4$ ) auch die nächsten beiden Koeffizienten  $\alpha_{lm}^6$  und  $\alpha_{lm}^8$  leicht angeben, weil sich nämlich die Entwicklungskoeffizienten  $\alpha_{lm}^{2l-2}$  und  $\alpha_{lm}^{2l}$  wieder einfach berechnen lassen. Wir schreiben zur Berechnung von  $\alpha_{lm}^{2l}$  die Kugelfunktion  $P_{2l}^0$  als Differentialausdruck und  $(P_l^m)^2$  als Polynom, wobei nur die höchste Potenz in  $x$  gebraucht wird:

$$(P_l^m)^2 = \binom{2l}{l-m} \frac{2l+1!}{2^{2l+1} \cdot l!^2} (-1)^m (x^{2l} \pm \dots)$$

$$\sqrt{\frac{2}{4l+1}} P_{2l}^0 = \frac{1}{2^{2l} \cdot 2l!} \frac{d^{2l}}{dx^{2l}} (x^2 - 1)^{2l}.$$

Durch partielle Integration ergibt sich aus:

$$\alpha_{lm}^{2l} = \binom{2l}{l-m} \frac{(-1)^m (2l+1)}{2^{4l+1} \cdot l!^2} \cdot \int (x^{2l} \pm \dots) \frac{d^{2l}}{dx^{2l}} (x^2 - 1)^{2l},$$

$$(17b) \quad \alpha_{lm}^{2l} = (-1)^m \cdot \binom{2l}{l-m} \cdot \frac{\binom{2l}{l}}{\binom{4l+1}{2l}}.$$

Analog erhält man:

$$(17c) \quad \alpha_{lm}^{2l-2} = (-1)^m \cdot \frac{1}{2} \cdot \binom{2l}{l-m} \cdot \frac{\binom{2l-2}{l-1}}{\binom{4l-1}{2l-2}} \cdot \left(1 - \frac{4l-1}{l^2} m^2\right).$$

(vgl. Tab. 16).

Tabelle 16

Multipolmomente  $s$ ter Ordnung der proportional dem Kugelfunktionsquadrat  $(P_l^m)^2$  verteilten Elektronendichte = Entwicklungskoeffizienten von  $(P_l^m)^2$  nach zonalen Kugelfunktionen,

$$\alpha_{lm}^s = \sqrt{\frac{2}{2s+1}} \int_{-1}^{+1} (P_l^m)^2 P_s^0 dx.$$

$l =$	1		2			3			
$m =$	0	1	0	1	2	0	1	2	3
$s = 2$	$\frac{2}{5}$	$-\frac{1}{5}$	$\frac{2}{7}$	$\frac{1}{7}$	$-\frac{2}{7}$	$\frac{4}{15}$	$\frac{3}{15} = \frac{1}{5}$	0	$-\frac{5}{15} = -\frac{1}{3}$
$s = 4$	—	—	$\frac{6}{21} = \frac{2}{7}$	$-\frac{4}{21}$	$\frac{1}{21}$	$\frac{6}{33} = \frac{2}{11}$	$\frac{1}{33}$	$-\frac{7}{33}$	$\frac{3}{33} = \frac{1}{11}$
$s = 6$	—	—	—	—	—	$\frac{100}{429}$	$-\frac{75}{429} = -\frac{25}{143}$	$\frac{30}{429} = \frac{10}{143}$	$-\frac{5}{429}$

$l =$	4				
$m =$	0	1	2	3	4
$s = 2$	$\frac{20}{77}$	$\frac{17}{77}$	$\frac{8}{77}$	$-\frac{7}{77} = -\frac{1}{11}$	$-\frac{28}{77} = -\frac{4}{11}$
$s = 4$	$\frac{162}{1001}$	$\frac{81}{1001}$	$-\frac{99}{1001} = -\frac{9}{91}$	$-\frac{189}{1001} = -\frac{27}{143}$	$\frac{126}{1001} = \frac{18}{143}$
$s = 6$	$\frac{20}{143}$	$-\frac{1}{143}$	$-\frac{22}{143} = -\frac{2}{13}$	$\frac{17}{143}$	$-\frac{2}{143}$
$s = 8$	$\frac{490}{2431}$	$-\frac{392}{2431}$	$\frac{196}{2431}$	$-\frac{56}{2431}$	$\frac{7}{2431}$

Entwicklungskoeffizienten  $\beta = \int P_l^m P_l^\mu \sin^4 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta$

$l =$	2	3		4		
$m =$	2	2	3	2	3	4
$\mu =$	2	2	1	2	1	0
$\beta =$	$\frac{16}{21}$	$\frac{16}{33}$	$-\frac{16}{165} \sqrt{15}$	$\frac{432}{1001}$	$-\frac{144}{1001} \sqrt{7}$	$\frac{144}{5005} \sqrt{70}$

Nun berechnen wir die Konstanten (16).  $\beta_{lm}$  läßt sich auf die bisher behandelten Integrale reduzieren:

$$\begin{aligned}\beta_{lm} &= \int (P_l^m)^2 \sin^4 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta \\ &= \int (P_l^m)^2 \cdot \left( \sqrt{\frac{2}{9}} \cdot \frac{8}{35} \cdot P_4^0 - \sqrt{\frac{2}{5}} \cdot \frac{16}{21} \cdot P_2^0 + \sqrt{2} \cdot \frac{8}{15} \cdot P_0^0 \right) \cdot \\ (18) \quad \beta_{lm} &= 2 \cdot \frac{3l^2(l+1)^2 + 2l(l+1)m^2 + 3m^4 - 14l(l+1) - 15m^2 + 12}{(2l+5)(2l+3)(2l-1)(2l-3)}.\end{aligned}$$

Für die beiden anderen Fälle bekommt man durch die analoge Rechnung wie früher:

$$\begin{aligned}(18') \quad \beta'_{lm} &= -6 \cdot \frac{l(l+m+1)(l+m)(l-m+1)(l-m)}{(2l+5)(2l+3)(2l-1)(2l-3)} \\ &\quad \cdot \frac{l(l+1) + m^2 - 4}{(2l+5)(2l+3)(2l-1)(2l-3)} \\ (18'') \quad \beta''_{lm} &= 6 \cdot \frac{l(l+m+2)(l+m+1)(l+m)(l+m-1)(l-m+2)(l-m+1)(l-m)(l-m-1)}{(2l+5)(2l+3)(2l-1)(2l-3)}.\end{aligned}$$

Für  $m=2$  wird aus (18) und (18'):

$$\begin{aligned}(18a) \quad \beta_{l2} &= 6 \cdot \frac{(l+2)(l+1)l(l-1)}{(2l+5)(2l+3)(2l-1)(2l-3)} \\ (18'a) \quad \left\{ \begin{aligned} \beta'_{l2} &= -6 \cdot \frac{l(l+3)(l+2)(l-1)(l-2)}{(2l+5)(2l+3)(2l-1)(2l-3)} \\ &\quad \cdot \frac{l(l+1)}{(2l+5)(2l+3)(2l-1)(2l-3)} \end{aligned} \right.\end{aligned}$$

## § 20. Die Ableitungen des Gitterpotentials

Bei kubischer Symmetrie ist keine der drei Achsen ausgezeichnet, es folgt also aus:

$$\Delta V = 0$$

sofort:

$$(19) \quad \frac{\partial^2 V}{\partial x^4} = \frac{\partial^2 V}{\partial y^4} = \frac{\partial^2 V}{\partial z^4} = 0.$$

Das Kristallfeld ist ohne Wirkung auf das Quadrupolmoment der Elektronenverteilung, erst das Moment vierter Ordnung trägt zum Wert des Terms bei. Bei nicht kubischer Symmetrie ist dagegen  $\frac{\partial^2 V}{\partial z^4}$  natürlich endlich. Die Term aufspaltung ist also bei nicht kubischer Symmetrie im allgemeinen erheblich

größer  $\left[ \text{proportional} \left( \frac{\text{Bahnradius}}{\text{Gitterabstand}} \right)^2 \right]$  als bei kubischer Symmetrie  $\left[ \text{proportional} \left( \frac{\text{Bahnradius}}{\text{Gitterabstand}} \right)^4 \right]$ .

Wir berechnen die  $s$ te Ableitung des Gitterpotentials nach einer Achsenrichtung,  $\frac{\partial^s V}{\partial x^s}$ , am Orte eines positiven Ions in einem Kristall von NaCl-Typ nach der Madelungschen Methode.<sup>1)</sup> Dazu zählen wir kartesische Koordinaten vom Kerne unseres Ions aus. Das erregende Potential  $V(x, 0, 0)$  setzt sich zusammen aus einem Beitrag der Reihe, in der das Ion selbst liegt (X-Achse) einem Beitrag der übrigen Reihen der Ebene XY und einen Beitrag der anderen Ebenen  $z = \text{const.}$  Wir betrachten die drei Beiträge zu  $\frac{1}{s!} \frac{\partial^s V}{\partial x^s}$  einzeln, den Abstand zweier nächster Nachbarn nennen wir  $a$ , die Ionenladung  $E$ .

### 1. Beitrag der Ionen der eigenen Reihe zum Potential:

$$V_1(x, 0, 0) = -\frac{E}{a} \left( \frac{1}{1 - \frac{x}{a}} + \frac{1}{3 - \frac{x}{a}} + \dots + \frac{1}{1 + \frac{x}{a}} + \frac{1}{3 + \frac{x}{a}} + \dots \right) \\ + \frac{E}{a} \left( \frac{1}{2 - \frac{x}{a}} + \frac{1}{4 - \frac{x}{a}} + \dots + \frac{1}{2 + \frac{x}{a}} + \frac{1}{4 + \frac{x}{a}} + \dots \right).$$

Also:

$$\frac{1}{s!} \left( \frac{\partial^s V_1(x, 0, 0)}{\partial x^s} \right)_{x=0} = 0$$

wenn  $s$  ungerade. Für gerade  $s$  wird:

$$(20a) \left\{ \begin{aligned} \frac{1}{s!} \left( \frac{\partial^s V_1}{\partial x^s} \right)_0 &= -\frac{2E}{a^{s+1}} (1^{-(s+1)} - 2^{-(s+1)} + 3^{-(s+1)} \pm \dots) \\ &= -\frac{2E}{a^{s+1}} r_{s+1}. \end{aligned} \right.$$

Es ist  $r_3 = 0,9016$ ,  $r_5 = 0,9722$ ,  $r_7 = 0,9926$  usw.

2. Beitrag der Nachbarreihen. Die  $\varrho$ te Nachbarreihe im Abstand  $y = \varrho a$  enthält am Punkt  $(0, \varrho a, 0)$  ein positives oder

1) E. Madelung, Physikal. Ztschr. 19. S. 524. 1918.

negatives Ion, je nachdem ob  $\varrho$  gerade oder ungerade ist, und erzeugt in der X-Achse das Potential<sup>1)</sup>:

$$V_{\varrho}(x, 0, 0) = \frac{4E}{a} (-)^{\varrho} \sum_{l=1,3,5,\dots} K_0(\pi l \varrho) \cos \frac{\pi l x}{a}$$

$$\frac{1}{s!} \frac{\partial^s V_{\varrho}}{\partial x^s} = \frac{4E}{a^{s+1}} (-)^{\varrho + \frac{s}{2}} \frac{\pi^s}{s!} \sum_{l=1,3,5,\dots} K_0(\pi l \varrho) l^s \cos \frac{\pi l x}{a}.$$

für gerade  $s$ . Wir summieren über alle Reihen der XY-Ebene (jede tritt doppelt auf, „rechts“ und „links“ von der Reihe unseres Ions) und setzen  $x = 0$ .

$$(20b) \quad \frac{1}{s!} \left( \frac{\partial^s V_2}{\partial x^s} \right)_0 = \frac{8E}{a^{s+1}} (-)^{\frac{s}{2}} \frac{\pi^s}{s!} \sum_{l=1,3,5,\dots} l^s \sum_{\varrho=1,2,3,\dots} (-)^{\varrho} K_0(\pi l \varrho).$$

3. Beitrag der Nachbarebene im Abstand  $z = \varrho a$  [im Punkte  $(0, 0, \varrho a)$  sitzt ein Ion mit der Ladung  $(-)^{\varrho} E$ ]:

$$V'_{\varrho} = (-)^{\varrho} \frac{8E}{a} \sum_{l=1,3,5,\dots} \sum_{m=1,3,5,\dots} \frac{e^{-\pi \varrho \sqrt{l^2 + m^2}}}{\sqrt{l^2 + m^2}} \cos \frac{\pi l x}{a}$$

$$\frac{1}{s!} \frac{\partial^s V'_{\varrho}}{\partial x^s} = \frac{8E}{a^{s+1}} (-)^{\frac{s}{2}} \frac{\pi^s}{s!} \sum_{l=1,3,5,\dots} \sum_{m=1,3,5,\dots} \frac{e^{-\pi \varrho \sqrt{l^2 + m^2}}}{\sqrt{l^2 + m^2}} l^s$$

$$(-)^{\varrho} \cos \frac{\pi l x}{a}. \quad (\text{für gerade } s)$$

Beitrag aller Nachbarebenen:

$$(20c) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{1}{s!} \left( \frac{\partial^s V_2}{\partial x^s} \right)_0 &= \frac{16E}{a^{s+1}} (-)^{\frac{s}{2}} \frac{\pi^s}{s!} \\ &\cdot \sum_{l=1,3,5,\dots} \sum_{m=1,3,5,\dots} (-)^{\varrho} \frac{e^{-\pi \varrho \sqrt{l^2 + m^2}}}{\sqrt{l^2 + m^2}}. \end{aligned} \right.$$

Demnach ist die gesamte  $s$ te Ableitung des erregenden Potentials im Gitterpunkt:

$$(20) \quad \frac{1}{s!} \left( \frac{\partial^s V}{\partial x^s} \right)_0 = - \frac{2E}{a^{s+1}} r_{s+1} + \frac{8E}{a^{s+1}} (-)^{\frac{s}{2}} \frac{\pi^s}{s!} \sum_{l=1,3,5,\dots} l^s \beta_l,$$

1)  $K_0(x) = H_0^{(1)}(ix)$  = erste Hankelsche Funktion mit imaginärem Argument.

wo:

$$(20d) \quad \beta_l = \sum_{\varrho=1,2,3,\dots} (-)^{\varrho} \left( K_0 (\pi l \varrho) + 2 \sum_{m=1,3,5,\dots} \frac{e^{-\pi \varrho \sqrt{l^2+m^2}}}{\sqrt{l^2+m^2}} \right),$$

$$\beta_1 = -0,0450 \quad \beta_3 = -0,650 \cdot 10^{-4}$$

$$\beta_5 = -0,92 \cdot 10^{-7} \quad \beta_7 = -0,138 \cdot 10^{-9}.$$

Damit wird z. B.:

$$(20e) \quad \begin{cases} \frac{1}{4!} \left( \frac{\partial^4 V}{\partial z^4} \right)_0 = -3,58 \frac{E}{a^5} \\ \frac{1}{6!} \left( \frac{\partial^6 V}{\partial z^6} \right)_0 = -0,82 \frac{E}{a^7}. \end{cases}$$

Nunmehr denken wir uns unseren NaCl-Kristall in Richtung einer Würfelkante  $Z$  etwas gedehnt, so daß wir einen Kristall von tetragonalen Symmetrie bekommen.<sup>1)</sup> Das Verhältnis der vierzähligen zu den zweizähligen Achsen sei  $\frac{c}{a} = 1 + \varepsilon$ . Dann verschwinden natürlich die zweiten Ableitungen des erregenden Potentials nach den Achsenrichtungen nicht mehr. Der Beitrag der Ionen der  $XY$ -Ebene zu  $\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}$  bleibt zwar konstant, jedoch der Beitrag der Parallelebenen  $z = \varrho a (1 + \varepsilon)$  wird kleiner, was physikalisch sofort einleuchtet und formal dadurch herauskommt, daß der Exponent jeder  $e$ -Potenz in (20c) den Faktor  $\frac{c}{a} = 1 + \varepsilon$  erhält. Da nun die Parallelebenen einen positiven Beitrag zu  $\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}$  liefern<sup>2)</sup>, so wird:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} < 0, \quad \text{wenn } \varepsilon > 0$$

und wegen  $\Delta V = 0$  also:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} > 0.$$

1) Ein solcher Kristall ist in der Natur nicht beobachtet, es wäre aber die einfachste mögliche Struktur eines tetragonalen Ionenkristalls.

2) Denn  $(-)^{\frac{s}{2}} = -1$ , den Hauptbeitrag liefert die erste Parallelebene auf jeder Seite ( $\varrho = 1$ ), wegen des Faktors  $(-)^{\varrho}$  ist daher  $\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}$  positiv.

Das heißt: in einem genügend gedehnten NaCl-Kristall liegen diejenigen Terme am tiefsten, bei denen das Moment zweiter Ordnung der Elektronendichte in Richtung der tetragonalen Achse positiv ist [vgl. (14)], also die Terme kleinster elektrischer Quantenzahl  $m$  (oberer Index der Kugelfunktion  $P_l^m$ ). Voraussetzung dabei ist, daß die Dehnung groß genug ist, damit die Wirkung des Moments vierter Ordnung gegen das Moment zweiter Ordnung verschwindet (§ 22). Bei einem gestauchten Kristall vom NaCl-Typ liegen die Verhältnisse natürlich umgekehrt, ebenso kehren sich für die Elektronen des negativen Ions die Vorzeichen um.

### § 21. Das Aufspaltungsbild bei kubischer Symmetrie

Die Größe der Term aufspaltung wird bei kubischer Symmetrie im wesentlichen bestimmt durch die potentielle Energie der Multipolmomente vierter Ordnung der Elektronendichte im Gitterfeld. Der Term  $n, l, \lambda$  ist nach § 18 in seiner relativen Lage zum Schwerpunkt aller Terme mit gleichem  $n$  und  $l$  gegeben durch:

$$(21) \quad E_\lambda = -e \frac{r^4}{4!} \frac{\partial^4 V}{\partial z^4} \int P_{l\lambda}^2 \left( P_4^0 + \frac{5}{8} \sin^4 \vartheta \cos 4\varphi \right) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi,$$

wo  $P_{l\lambda}$  irgendeine der winkelabhängigen Eigenfunktionen ist, welche zum Term  $(n, l, \lambda)$  gehören, also ein Linearaggregat von Kugelfunktionen 4ter Ordnung.<sup>1)</sup> Die absolute Größe der Aufspaltung in einem Kristall vom NaCl-Typ bei einwertigen Ionen ist nach (20e) bis auf einen Faktor der Größenordnung 1 gleich:

$$D = -e \frac{r^4}{4!} \frac{\partial^4 V}{\partial z^4} = \frac{e^2}{a^5} \overline{r^4} \cdot 3,58 = \text{etwa } \frac{e^2}{5 a_H} \cdot \frac{3,58}{5^4} \\ = 1,1 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{e^2}{a_H} = 2 \cdot 1,1 \cdot 10^{-3} \cdot \text{Rydbergkonst.} = \text{etwa } 250 \text{ cm}^{-1}.$$

1) Der Beitrag der vernachlässigten Glieder 6. Ordnung würde sich zu dem der Glieder 4. Ordnung etwa verhalten wie

$$\frac{\frac{r^6}{6!} \frac{\partial^6 V}{\partial z^6}}{\frac{r^4}{4!} \frac{\partial^4 V}{\partial z^4}} = \frac{0,92}{3,58} \frac{E}{a^5} \frac{r^6}{r^4} = \text{etwa } \frac{1}{4} \left( \frac{\text{Bahnradius}}{\text{Gitterabstand}} \right)^2 = \text{etwa } 0,01,$$

d. h. die Vernachlässigung verursacht unter Zugrundelegung der Daten des NaCl-Typs nur etwa 1 Proz. Fehler.



wenn der Bahnradius des Elektrons gleich dem Wasserstoffradius  $a_H$  und der Gitterabstand  $a = 5 a_H$  angenommen wird. Die Aufspaltung ist also von der Größenordnung der Multiplett-aufspaltung. Unsere Termberechnung ist demnach nicht exakt, da sie nicht nur die Wechselwirkung zwischen Spin und Bahn vernachlässigt, obwohl diese von gleicher Größenordnung ist wie der Einfluß des Kristallfeldes, sondern sogar die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Elektronen außerhalb der abgeschlossenen Schalen. Trotzdem wollen wir sie zur Veranschaulichung der gruppentheoretisch bestimmten Aufspaltung weiter durchführen.

Betrachten wir nun z. B. ein positives Ion im NaCl-Typ, so ist die relative Lage der Terme bis auf den für alle Terme vom gleichen  $n, l$  konstanten *positiven* Faktor  $D$  gegeben durch:

$$(21a) \quad \epsilon_\lambda = \int P_{i\lambda}^2 \left( P_4^0 + \frac{5}{8} \sin^4 \vartheta \cos 4\varphi \right) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi.$$

Für ein  $d$ -Elektron ist z. B. die Lage des zweifach entarteten Kristallterms  $d_\gamma$  relativ zum Schwerpunkt der beiden Terme  $d_\gamma$  und  $d_\epsilon$  gegeben durch:

$$E_\gamma - E_0 = \frac{2}{7} D,$$

denn zu  $d_\gamma$  gehört die Eigenfunktion  $P_2^0$  und nach Tab. 16 ist  $\int (P_2^0)^2 P_4^0 = \frac{2}{7}$ . Zum dreifachen Term  $d_\epsilon$  gehört u. a. die Eigenfunktion  $P_2^1 e^{i\varphi}$ , es gilt nach Tab. 16  $\int P_2^1 e^{i\varphi} P_2^1 e^{-i\varphi} P_4^0 = -\frac{4}{21}$ , also ist<sup>1)</sup>:

$$E_\epsilon - E_0 = -\frac{4}{21} D.$$

Der zweifache Term, bei dem die maximale Elektronendichte in den vierzähligen Achsen konzentriert ist (§ 14), liegt also beim positiven Ion im Kristall vom NaCl-Typ *höher* als der dreifache mit seiner Elektronenkonzentration in den dreizähligen Achsen. Das ist sehr einleuchtend: Die nächsten negativen Nachbarn des Ions liegen in der vierzähligen Achse und suchen selbstverständlich die Elektronen des positiven Ions möglichst von sich abzustoßen. Beim negativen Ion liegen natürlich die

1) Wie dies auch aus der Definition des Termschwerpunktes folgt, ist  $2E_\gamma + 3E_\epsilon = 5E_0$ .

Verhältnisse umgekehrt, ebenso würden sie sich beim Übergang zum CsCl-Typ umkehren.

Ein Elektron im  $f$ -Zustand kann das Maximum seiner Aufenthaltswahrscheinlichkeit entweder in den Würfeldiagonalen (einfacher Term  $f_\beta$ ) oder in den Würfelkanten (dreifacher Term  $f_\delta$ ) oder in den Flächendiagonalen (dreifacher Term  $f_\epsilon$ ) haben. Zum Term  $f_\delta$  gehört u. a. die Eigenfunktion  $P_3^0$ , also ist:

$$E_\delta - E_0 = + \frac{2}{11} D.$$

Zu  $f_\beta$  gehört die Eigenfunktion  $\sqrt{2} P_3^2 \sin 2\varphi$ , zu  $f_\epsilon$  unter anderem die Eigenfunktion  $\sqrt{2} P_3^2 \cos 2\varphi$ , also ist:

$$E_\beta + E_\epsilon - 2E_0 = 2 \int (P_3^2)^2 V \psi_{nl}^2(r) d\tau = -2 \cdot \frac{7}{33} D.$$

Unter Zuhilfenahme der Definition des Termschwerpunktes:

$$7E_0 = E_\beta + 3E_\delta + 3E_\epsilon$$

bekommt man für die Lage der Terme:

$$E_\beta - E_0 = - \frac{4}{11} D$$

$$E_\epsilon - E_0 = - \frac{2}{33} D$$

$$E_\delta - E_0 = + \frac{2}{11} D.$$

Beim positiven Ion des NaCl-Kristalls liegt der Term  $f_\beta$  am tiefsten, weil hier das Elektron am weitesten vom negativen Nachbarn entfernt in den Würfeldiagonalen sein Dichtemaximum hat, der Term  $f_\delta$  am höchsten (Dichtemaximum in den Kanten), während  $f_\epsilon$  mit dem Maximum in der Flächendiagonale des Würfels eine Mittelstellung einnimmt. Das Abstandsverhältnis der Terme ist:

$$E_\delta - E_\epsilon : E_\epsilon - E_\beta = 4:5$$

und zwar gilt dies *stets* bei kubischer Symmetrie, nicht nur beim NaCl-Typ.

Schließlich kommen wir zur Aufspaltung des  $g$ -Terms und finden unter Verwendung von Tab. 16:

$$E_a - E_0 = 14 \cdot \frac{18}{1001} D$$

$$E_d - E_0 = 7 \cdot \frac{18}{1001} D$$

$$E_g - E_0 = 2 \cdot \frac{18}{1001} D$$

$$E_e - E_0 = -13 \cdot \frac{18}{1001} D.$$

$g_a$  entspricht einem Dichtemaximum in den vierzähligen,  $g_e$  in den dreizähligen Achsen.

## § 22. Das Aufspaltungsbild bei tetragonalen Symmetrie. Maß der „Tetragonalität“

Die Lage eines Terms mit den Quantenzahlen  $(n, l, \lambda)$  relativ zum Schwerpunkt sämtlicher Terme mit gleichem  $n, l$  ist:

$$(22) \quad \left\{ \begin{aligned} E_{\lambda} - E_0 &= -e \frac{r^2}{2!} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)_0 \alpha_{l\lambda} - e \frac{r^4}{4!} \\ &\cdot \left( \frac{\partial^4 V}{\partial z^4} \cdot \alpha'_{l\lambda} + \frac{1}{8} \left( 8 \frac{\partial^4 V}{\partial x^4} - 3 \frac{\partial^4 V}{\partial z^4} \right) \beta_{l\lambda} \right), \end{aligned} \right.$$

wo (vgl. § 18):

$$(22a) \quad \left\{ \begin{aligned} \alpha_{l\lambda} &= \int P_{l\lambda}^2 P_2^0 & \alpha'_{l\lambda} &= \int P_{l\lambda}^2 P_4^0 \\ \beta_{l\lambda} &= 2 \int P_{l\lambda}^2 \sin^4 \vartheta \cos 4 \varphi. \end{aligned} \right.$$

Voraussetzung ist dabei, daß zur Darstellung  $\gamma_{\lambda}$  der tetragonalen Gruppe nur der eine Term  $E_{\lambda}$  mit der Eigenfunktion  $P_{l\lambda}$  gehört. Geht man von tetragonalen zu kubischer Symmetrie über, so verschwindet  $\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$ , während  $\frac{\partial^4 V}{\partial x^4}$  und  $\frac{\partial^4 V}{\partial z^4}$  sich nur relativ wenig ändern. Solange diese Glieder 4. Ordnung überhaupt eine Rolle spielen, d. h. eben bei nahezu kubischer Symmetrie, kann überdies  $\frac{\partial^4 V}{\partial x^4} = \frac{\partial^4 V}{\partial z^4}$  gesetzt werden. Es liegt nun nahe, die Größe des Terms in Beziehung zu setzen zu:

$$D = -e \frac{r^4}{4!} \frac{\partial^4 V}{\partial z^4},$$

um einen Vergleich mit den Verhältnissen bei kubischer Symmetrie zu ermöglichen:

$$(23) \quad E_i - E_0 = D \left( \epsilon_i + \frac{\bar{r}^2}{r^4} \cdot \frac{1}{2!} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)_0 \alpha_{i,2} \right)$$

mit:

$$(21a) \quad \epsilon_i = \alpha'_{i,1} + \frac{5}{16} \beta_{i,1} = \int P_{i,1}^2 \left( P_4^0 + \frac{5}{8} \sin^4 \vartheta \cos 4\varphi \right) d\tau.$$

Dabei hängt die Konstante  $D$  nur noch wenig davon ab, ob das Atom kubische oder tetragonale Symmetrie besitzt. Beim NaCl-Typ ist  $D = 3,58 \cdot \frac{e^2}{a^5}$ . Uns interessiert vor allem die zweite Größe in der Klammer, welche bei kubischer Symmetrie verschwindet und bei tetragonaler Symmetrie den Unterschied zur kubischen ausmacht. Wir nennen sie die *wirksame Tetragonalität*.

$$(24) \quad u = \frac{\bar{r}^2}{r^4} \cdot \frac{1}{2!} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)_0$$

und bekommen damit:

$$(23a) \quad E_i - E_0 = D(\epsilon_i + u \alpha_{i,1}).$$

Die wirksame „Tetragonalität“ bestimmt die relative Lage der Starkeffektkomponenten eines Elektronenterms bei tetragonaler Symmetrie. Sie ist umgekehrt proportional dem Quadrat des „Bahnradius“ des Elektrons. Um eine Konstante der Atom-symmetrie zu erhalten, definieren wir die *absolute Tetragonalität*:

$$(24a) \quad U = \frac{\frac{1}{2!} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)_0}{\frac{1}{4!} \left( \frac{\partial^4 V}{\partial z^4} \right)_0}$$

als das Verhältnis der zweiten zur vierten Ableitung des erregenden Gitterpotentials nach der Richtung der tetragonalen Achse am Orte des Atomkerns. Bei kubischer Symmetrie ist  $U = 0$ , als nahezu kubisch werden wir eine Symmetrie bezeichnen, wenn die Tetragonalität  $U$  klein ist (etwa kleiner als 0,1), dagegen haben wir bei großem  $U$  eine ausgesprochen tetra-

gonale Symmetrie vor uns.<sup>1)</sup> Die Einführung der Tetragonalität rechtfertigt sich dadurch, daß sie maßgebend ist für die relative Lage der Kristallterme, d. h. auch für die stabilste Elektronen-anordnung in einem Atom von vorgegebener Lage im Kristall.

Nachgewiesen haben wir diese Bedeutung der Tetragonalität allerdings erst für den Fall, daß zu jeder irreduziblen Darstellung der tetragonalen Gruppe nur je ein Term gehört. Daß sie die gleiche Bedeutung (mit der gleichen Voraussetzung  $\frac{\partial^4 V}{\partial x^4} \approx \frac{\partial^4 V}{\partial z^4}$ !) auch im Falle mehrerer Terme mit gleicher Darstellung besitzt, zeigen wir an dem in § 11 begonnenen Beispiel (dies läßt sich leicht verallgemeinern). Die beiden Terme, die bei der azimuthalen Quantenzahl  $l=3$  zur zwei-dimensionalen Darstellung gehören, sind gegeben durch:

$$(6) \quad E'_5, E''_5 = \frac{\epsilon_{11} + \epsilon_{33}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\epsilon_{11} - \epsilon_{33}}{2}\right)^2 + \epsilon_{13}^2}.$$

Dabei ist nach (5) unter Heranziehung von (14), (15) und Tab. 16:

$$\begin{aligned} \epsilon_{11} &= -eV_0 - \frac{1}{5}e \frac{r^2}{2!} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)_0 - \frac{1}{33}e \frac{r^4}{4!} \left( \frac{\partial^4 V}{\partial z^4} \right)_0, \\ \epsilon_{33} &= -eV_0 + \frac{1}{3}e \frac{r^2}{2!} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)_0 - \frac{1}{11}e \frac{r^4}{4!} \left( \frac{\partial^4 V}{\partial z^4} \right)_0, \\ \epsilon_{13} &= \frac{16}{165} \sqrt{15} e \frac{r^4}{4!} \cdot \frac{1}{16} \left( 8 \frac{\partial^4 V}{\partial x^4} - 3 \frac{\partial^4 V}{\partial z^4} \right)_0 \approx \frac{\sqrt{15}}{33} \frac{r^4}{4!} \left( \frac{\partial^4 V}{\partial z^4} \right)_0. \end{aligned}$$

Es wird:

$$\begin{aligned} \frac{\epsilon_{11} + \epsilon_{33}}{2} + eV_0 &= D \left( \frac{2}{33} - \frac{u}{15} \right), \\ \frac{\epsilon_{11} - \epsilon_{33}}{2} &= D \left( -\frac{1}{33} + \frac{4u}{15} \right), \\ \epsilon_{13} &= -D \cdot \frac{\sqrt{15}}{33}. \end{aligned}$$

1) Bei einem gedehnten Kristall vom NaCl-Typ ist die Tetragonalität stets negativ (vgl. § 20) und für kleine Dehnungen gilt:

$$U \approx -1,71 \epsilon,$$

dementsprechend ist bei einem Bahnradius von etwa  $1/4$  des Gitterabstandes die wirksame Tetragonalität

$$u \approx -30 \epsilon = -30 \frac{c-a}{a}.$$

Bei Stauchung kehrt sich das Vorzeichen um, dagegen ist es unabhängig vom Vorzeichen der Ladung des betrachteten Ions.

$$(25) \quad \begin{cases} E_5' - E_0 = D \left( \frac{2}{33} - \frac{u}{15} + \frac{4}{3} \sqrt{\frac{u^2}{5^3} - \frac{u}{110} + \frac{1}{11^2}} \right) \\ E_5'' - E_0 = D \left( \frac{2}{33} - \frac{u}{15} - \frac{4}{3} \sqrt{\frac{u^2}{5^3} - \frac{u}{110} + \frac{1}{11^2}} \right). \end{cases}$$

Auch hier erweist sich die Lage der Terme als im wesentlichen abhängig von der wirksamen Tetragonalität  $u$ ; der Proportionalitätsfaktor  $D$  ist derselbe wie in Formel (23a).

Bei kleiner wirksamer Tetragonalität (nahezu kubischer Symmetrie) erhält man aus (25):

$$(25a) \quad \begin{cases} E_5' - E_0 = D \left( \frac{2}{11} - \frac{2u}{15} + \frac{11}{40} u^2 + \dots \right) \\ E_5'' - E_0 = D \left( -\frac{2}{33} - \frac{11}{40} u^2 + \dots \right). \end{cases}$$

D. h.:  $E_5'$  geht bei kubischer Symmetrie ( $u=0$ ) in den Term  $f_3$  über,  $E_5''$  in den Term  $f_5$ . Bei geringer Abweichung von der kubischen Symmetrie ändert sich der Termwert stetig mit der Abweichung. Bei ausgesprochen tetragonaler Symmetrie ( $u \gg 1$ ) wird dagegen:

$$E_5' - E_0 = D \left( -\frac{u}{15} + \frac{2}{33} + \frac{4}{15} |u| - \frac{1}{33} \frac{u}{|u|} + \frac{1}{u} (\dots) \right).$$

(Zu  $E_5'$  gehört das positive Vorzeichen der Quadratwurzel, daher muß  $u$  in Absolutstriche gesetzt werden.) Für positive große  $u$  bekommt man:

$$(25b) \quad E_5' - E_0 = D \left( \frac{u}{5} + \frac{1}{33} + \frac{1}{u} \dots \right),$$

dagegen für  $u < 0$ :

$$(25c) \quad E_5' - E_0 = D \left( -\frac{u}{3} + \frac{1}{11} + \frac{1}{u} \dots \right).$$

Ebenso:

$$(25d) \quad \begin{cases} E_5' - E_0 = D \left( -\frac{u}{3} + \frac{1}{11} + \frac{1}{u} \dots \right) & u > 0 \\ E_5'' - E_0 = D \left( \frac{u}{5} + \frac{1}{33} + \frac{1}{u} \dots \right) & u < 0. \end{cases}$$

D. h.: Bei ausgesprochen tetragonaler Symmetrie ist es belanglos, daß  $E_5'$  und  $E_5''$  zwei Terme mit der gleichen Darstellung der tetragonalen Gruppe sind. Man erhält (bis auf geringfügige Abweichungen von der 6. Ordnung) zwei Terme, welche einfach den beiden Einstellungen des Elektronendreh-

impulses  $l=3$  mit den Komponenten  $m=1$  bzw.  $m=3$  in Richtung der tetragonalen Achse entsprechen:

$$E_3 - E_0 = \varepsilon_{33} - E_0 = D \left( -\frac{u}{3} + \frac{1}{11} \right) = \frac{e}{3} \cdot \frac{\bar{r}^2}{2!} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)_0 - \frac{e}{11} \cdot \frac{\bar{r}^4}{4!} \left( \frac{\partial^4 V}{\partial z^4} \right)_0,$$

$$E_1 - E_0 = \varepsilon_{11} - E_0 = D \left( \frac{u}{5} + \frac{1}{33} \right) = -\frac{e}{5} \cdot \frac{\bar{r}^2}{2!} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)_0 - \frac{e}{33} \cdot \frac{\bar{r}^4}{4!} \left( \frac{\partial^4 V}{\partial z^4} \right)_0.$$

Aber  $E'_5$  entspricht bei positiver Tetragonalität einer Einstellung des Drehimpulses mit der Komponente  $m=1$  in Richtung der tetragonalen Achse, dagegen bei negativer der Einstellung  $m=3$ .  $E'_5$  bleibt stets — unabhängig von  $u$  — der höhere der beiden Terme, und man kann ihm deshalb nicht durchgehend für alle  $u$  die gleiche elektrische Quantenzahl, etwa  $m=3$ , zuordnen, weil diese einmal dem tieferen, einmal dem höheren Term entspricht. Wenn wir, von positiver Tetragonalität kommend, den Kristall adiabatisch deformiert denken und uns der kubischen Symmetrie nähern, so hat es eben keinen Sinn mehr, von einer Komponente  $m=1$  des Drehimpulses in Richtung der tetragonalen Achse zu sprechen, sobald nämlich diese tetragonale Achse nicht mehr genügend vor den beiden anderen Achsen ausgezeichnet ist. Erst wenn wir mit unserer Deformation über die kubische Symmetrie so weit hinausgehen, daß die Symmetrie wieder ausgesprochen, aber nunmehr negativ tetragonal wird, können wir wieder eine Komponente des Drehimpulses der Elektronenbahn in Richtung der tetragonalen Achse definieren, diese ist aber nunmehr  $m=3$ . Dies Beispiel kann als eine Illustration aufgefaßt werden zu dem allgemeinen Satz, daß Terme gleicher Darstellung sich nicht überschneiden dürfen. Wir könnten natürlich auch die Eigenfunktionen nullter Näherung nach § 11 (Gl. 7) in Abhängigkeit von  $u$  darstellen und würden dabei den gleichen Übergang von  $P_2^1$  über die Eigenfunktion bei kubischer Symmetrie zu  $P_2^3$  bekommen, wenn wir  $u$  von großen positiven zu großen negativen Werten übergehen lassen.

In den Figg. 6—8 ist die Abhängigkeit der Termwerte (relativ zum Termschwerpunkt gerechnet) von der wirksamen Tetra-

gonalität  $u$  dargestellt; die Terme sind dabei relativ zu dem Faktor  $D = -e \frac{r^4}{4!} \left( \frac{\partial^4 V}{\partial z^4} \right)$  aufgetragen.<sup>1)</sup> Zur Orientierung ist als Abszisse neben der wirksamen Tetragonalität  $u$  auch noch das Achsenverhältnis  $c/a$  angegeben, welches ein gedehnter Kristall vom NaCl-Typ bei der Tetragonalität  $u$  ungefähr besitzen muß, wenn der Bahnradius des Elektrons zu  $1/4$  des Gitterabstandes angenommen wird.

Fig. 6 zeigt das Aufspaltungsbild des  $d$ -Terms in Abhängigkeit von der Tetragonalität. Da zu keiner Darstellung zwei Terme gehören, läßt sich jedem Term ein  $m$ -Wert (elektrische Quantenzahl, Komponente des Drehimpulses in Richtung der tetragonalen Achse) und eine von  $u$  unabhängige winkelabhängige Eigenfunktion zuordnen, überdies hängt der Wert jedes Terms linear von  $u$  ab. Bei ausgesprochen tetragonaler Symmetrie bekommt man eine *weite* Aufspaltung proportional  $\left( \frac{\text{Bahnradius}}{\text{Gitterabstand}} \right)^2$  zwischen Termen mit *verschiedenem*  $m$ , für welche ungefähr die übliche Intervallregel gilt (Abstand zwischen  $m$  und  $m+1$  proportional  $(m+1)^2 - m^2 = 2m+1$ ) und eine *enge* Aufspaltung proportional  $\left( \frac{\text{Bahnradius}}{\text{Gitterabstand}} \right)^4$  zwischen den beiden Termen mit den Eigenfunktionen

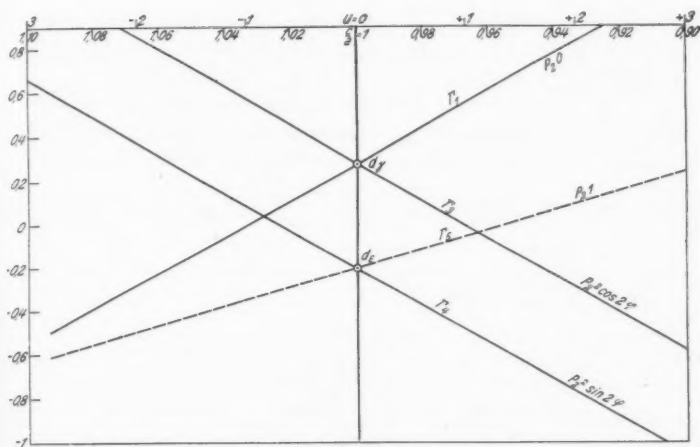
$$\sqrt{2} P_2^2 \cos 2\varphi \quad \text{und} \quad \sqrt{2} P_2^2 \sin 2\varphi.$$

Fig. 7 zeigt die Aufspaltung des  $f$ -Terms in Abhängigkeit von  $u$ . Die Termkurven  $E_5'$  und  $E_5''$  bilden Hyperbeln, deren Asymptoten die Geraden  $\epsilon_{11} - E_0$  und  $\epsilon_{33} - E_0$  sind. Diese Geraden würden die zu den elektrischen Quantenzahlen 1 und 3 gehörigen Terme darstellen, falls sich diese Quantenzahlen für alle  $u$  definieren ließen.

Fig. 8 endlich zeigt das Aufspaltungsbild des  $g$ -Terms, wobei vier Terme in Abhängigkeit von  $u$  sich als Hyperbeln darstellen. Bei großer Tetragonalität erhält man wieder eine Termordnung nach  $m$ ; der Term  $m=2$  ist dabei nochmals aufgespalten (Eigenfunktionen  $\sqrt{2} P_4^2 \cos 2\varphi$  und  $\sqrt{2} P_4^2 \sin 2\varphi$ ),

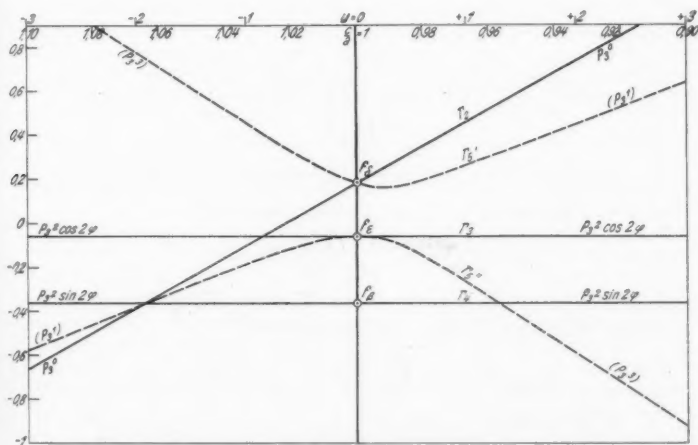
1) In Wirklichkeit wird sich dieser Faktor selbst natürlich auch noch, wenn auch langsam, mit der Änderung der Tetragonalität ändern, doch wird diese Änderung abhängig sein von der speziellen Struktur des Kristalls, während die relative Lage und die relativen Abstände der Terme nur von der Größe der Tetragonalität abhängen.





Aufspaltungsbild des  $d$ -Terms bei tetragonaler Symmetrie

Fig. 6



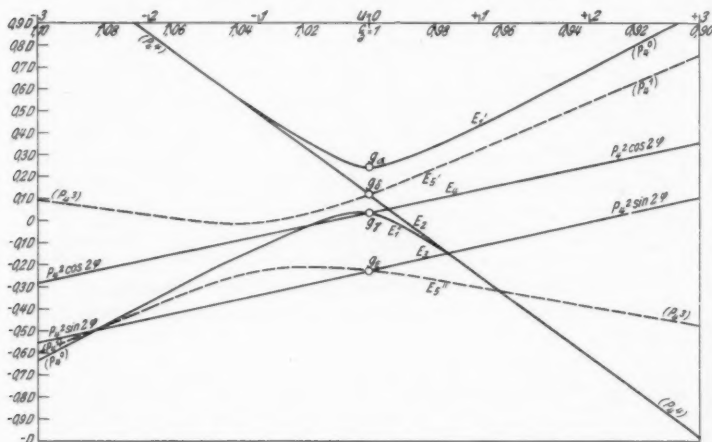
Aufspaltungsbild des  $f$ -Terms bei tetragonaler Symmetrie

— — — zweifach entartete  
— einfache Terme

Fig. 7

die entsprechende Aufspaltung für  $m = 4$  dagegen verschwindet praktisch, weil sie erst durch das Multipolmoment 8. Ordnung hervorgerufen wird.

Was die absolute Größe der Aufspaltung betrifft, so kann diese bei ausgesprochen tetragonalen Symmetrie erheblich größere Werte erreichen als bei kubischer. Nehmen wir etwa



Aufspaltungsbild des  $g$ -Terms bei tetragonaler Symmetrie

Fig. 8

einen Kristall vom gestauchten NaCl-Typ an, so wird bei einem Achsenverhältnis

$$\frac{c}{a} = \frac{7}{8} \quad \text{etwa} \quad \frac{1}{2!} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)_0 = -1 \cdot \frac{E}{a^3},$$

also bei einem Bahnradius von  $\frac{1}{5}$  des Gitterabstands und einfach geladenen Ionen der Termwert:

$$E_1 - E_0 \approx + \frac{\bar{r}^2}{a^2} \cdot \frac{e^2}{a} \cdot \alpha_{11} \approx \frac{1}{25} \cdot \frac{e^2}{a} \alpha_{11} \approx$$

$$0,008 \cdot 2 \cdot \text{Rydbergkonstante} \cdot \alpha_{11} = \text{etwa } 2000 \text{ cm}^{-1}.$$

Die Aufspaltung kann also leicht über  $1000 \text{ cm}^{-1}$  hinausgehen.

Indem die Tetragonalität die gegenseitige Lage der Kristallterme regelt, bestimmt sie, wie gesagt, auch die stabilste Elektronenanordnung im Kristall. Z. B. ist für ein  $d$ -Elektron

eines positiven Ions im Falle stark negativer Tetragonalität (gedehnter NaCl-Kristall) die Einstellung des Elektrons in der tetragonalen Achse die stabilste (Eigenfunktion  $P_2^0$ ), bei weniger starker Dehnung erhält man ein Energieminimum bei einer *schiefen* Einstellung, bei der das Dichtemaximum auf einem Kegel um die tetragonale Achse mit dem Öffnungswinkel  $\pi/2$  gelegen ist ( $P_2^1$ ). Bei *kubischer* Symmetrie liegt im stabilsten Zustand das Dichtemaximum in den dreizähligen Achsen, um schließlich bei positiver Tetragonalität (gestauchter NaCl-Kristall) in die Flächendiagonalen der zur tetragonalen Achse senkrechten Ebene überzugehen (Eigenfunktion  $\sqrt{2} P_2^2 \sin 2\varphi$ ). Eben solche Betrachtungen kann man an Hand der Figg. 6—8 für negative Ionen sowie für andere Elektronenterme durchführen. Die in den Figuren aufgezeichneten relativen Termabstände sind unabhängig von der speziellen Struktur des Kristalls, wie ja auch der ganze Begriff der Tetragonalität.

### § 23. Ausblick auf Anwendungen der Theorie

Die vorliegende Theorie gibt einen Überblick über den Einfluß elektrischer Felder von bestimmter Symmetrie auf ein Atom. Sie wird sich also auch auf die Behandlung von symmetrischen Molekülen mit Vorteil anwenden lassen.<sup>1)</sup> Eine direkte physikalische Bestätigung müßte durch Analyse des Spektrums von Kristallen zu erlangen sein; es scheint, als ob die Salze der seltenen Erden, welche allein scharfe Absorptionslinien geben, als Beleg für die Theorie dienen können.<sup>2)</sup> Es

1) Vgl. die Anmerkungen in § 12, 13 usw. bezüglich der Beziehungen unserer Untersuchung zu der von Ehlert über das  $\text{CH}_4$ , a. a. O.

2) Hrn. Dr. Schütz (Tübingen) bin ich für den Hinweis hierauf zu Dank verpflichtet.

Anm. bei der Korrektur: Die genannten Absorptionslinien zeigen im Magnetfeld eine Aufspaltung in nur wenige (häufig 2) Komponenten mit oft sehr großem Abstand voneinander. Wenn man bedenkt, daß das Kristallfeld eine weitgehende Termaufspaltung bedingt, ist dies leicht verständlich: Die ungestörten Kristallterme (ohne Magnetfeld) sind im allgemeinen nur zweifach oder gar nicht entartet, das Magnetfeld hebt diese letzte Richtungsentartung auf und spaltet den Term in nur ein bis zwei Komponenten. Der Abstand dieser Komponenten voneinander ist andererseits proportional der magnetischen Quantenzahl  $m$ , die wegen der großen Gesamtimpulse ( $j$  bis etwa 10) der seltenen Erden sehr erhebliche Werte annehmen kann. Eine tiefergehende Analyse dieser Verhältnisse ist wegen des unübersichtlichen experimentellen Materials heute nicht möglich.

wäre ferner denkbar, daß die Theorie bei Vervollkommnung durch eine Theorie des Austauscheffekts die polymorphen Umwandlungen erklären könnte, doch lassen wir dies noch dahingestellt. Wichtig erscheint das negative Resultat, daß bei kubischer Symmetrie *P*-Terme nicht aufspalten (und allgemein *S*-Terme). Schließlich lassen sich die Abweichungen der Atomsymmetrie im Kristall von der Kugelsymmetrie übersehen; ein Vergleich der Größe der Termaufspaltung eines (*n*, *l*)-Elektrons mit seinem Termwert im freien Atom gestattet auch eine quantitative Abschätzung der Abweichung. Für den vierwertigen Kohlenstoff (Diamant) sollte man allerdings in nullter Näherung keine wesentliche Abweichung von der Kugelsymmetrie erwarten, da der Grundterm ein  $^4S$ -Term ist, und demnach nur der Spin sich verschieden orientieren kann, nicht aber der Bahnimpuls. Vermutlich wird hier erst die *Deformation* der *L*-Schale die röntgenographisch beobachtete Abweichung von der Kugelsymmetrie verursachen.

(Eingegangen 20. Juli 1929)

**Messungen des bei der Totalreflexion  
in das zweite Mittel eindringenden Lichtes**

**Von Ostap Stasiw**

(Gekürzte Gießener Dissertation)

(Mit 7 Figuren)

**§ 1. Fragestellung**

Qualitative Untersuchungen über das bei der Totalreflexion in das zweite Mittel eindringende Licht sind schon früher von mehreren Seiten gemacht worden.<sup>1)</sup> Eine quantitative Bestätigung der theoretischen Formeln haben Cl. Schäfer und G. Gross<sup>2)</sup> gefunden. Sie haben aber die Messungen für elektrische Wellen von 15 cm Länge ausgeführt. Für Lichtwellen ist ein solcher Nachweis bisher noch nicht gelungen. Ziel der vorliegenden Arbeit war, die Energie des in das zweite Mittel eindringenden Lichtes quantitativ (photometrisch) zu untersuchen. Als Ausgangspunkt diente der Gedanke von Selenyi<sup>3)</sup>, als zweites Mittel eine fluoreszierende Flüssigkeit zu benutzen. Er führte den Nachweis, daß eine deutliche Fluoreszenz auch dann vorhanden ist, wenn das einfallende Licht total reflektiert wird. Rostagni<sup>4)</sup> hat nach diesem Verfahren die Stärke der Wirkung des einfallenden Lichtes gemessen.

Zu den Einwendungen, daß infolge der Anbringung eines anderen Körpers jeder Nachweis der Wellen im zweiten Mittel die Totalreflexion störe, kann man nach Laue<sup>5)</sup> folgendes bemerken: Wären im zweiten Mittel keine Schwingungen, so

1) Ausführl.s. Handb.d.Phys. (Geiger u. Scheel) **20**. S.235; Handb. d. Exp. Phys. (Wien u. Harms) **18**. S. 256.

2) Cl. Schäfer u. G. Gross, Ann. d. Phys. **32**. S. 648. 1910.

3) P. Selenyi, Compt. rend. **157**. S. 1408. 1913.

4) A. Rostagni, Nuov. Cim. **4**. S. 218. 1927.

5) M. v. Laue, Handb. d. Experimentalphysik **18**. S. 158.

wäre es unverständlich, wie die Annäherung eines zweiten Körpers im Newton-Quinekeschen Versuch etwas ausmachen kann.

## § 2. Theorie der Totalreflexion

Die Vorgänge im zweiten Mittel hat Drude<sup>1)</sup> genau theoretisch auf Grund der elektromagnetischen Lichttheorie diskutiert. Man findet ein gewisses Eindringen des Lichtes in das zweite Mittel mit einer Amplitude, die mit der Entfernung von der Grenzfläche sehr schnell abnimmt. Drude hat darauf aufmerksam gemacht, daß der parallel der Trennungsfläche verlaufende Energiestrom aus inhomogenen Wellen besteht. Eichenwald<sup>2)</sup> hat die Vorgänge bei der Totalreflexion im zweiten Mittel an Hand der elektromagnetischen Lichttheorie ausführlich dargestellt. Seine Methode besteht im wesentlichen darin, daß er mit Hilfe der Ausdrücke für die Amplituden der total reflektierten und gebrochenen Strahlen den Poyntingschen Vektor konstruiert. Auf diese Weise erhält er ein anschauliches Bild für den Verlauf der Strömungslinien der Energie in allen ihren Einzelheiten.

In neuerer Zeit hat Schuster<sup>3)</sup> versucht, das Eindringen des total reflektierten Lichtes in das dünnere Mittel auf Grund der Beugungstheorie zu erklären. Darauf braucht hier nicht näher eingegangen zu werden, da Raman<sup>4)</sup> gezeigt hat, daß man so zu denselben Formeln kommt, wie sie sich aus der elektromagnetischen Lichttheorie unmittelbar ergeben.

Es soll hier der Vorgang, den die in das andere Mittel eindringenden Wellen verursachen, an Hand der theoretischen Formeln kurz diskutiert werden.

Die Grenzfläche zwischen den beiden Mitteln sei die XY-Ebene, die Z-Achse werde vom ersten in das zweite Mittel gerechnet. Die in der YZ-Ebene liegende Normale der einfallenden ebenen Welle bilde mit der Z-Achse den Winkel  $i$ . Für den Fall, daß die elektrische Kraft auf der Einfallsebene senkrecht steht, sollen die Amplituden der Wellen durch den

1) P. Drude, Lehrb. d. Optik, S. 284.

2) A. Eichenwald, Journ. d. russ. physik.-chem. Ges. **41**, physik. Teil. S. 131. 1909. deutsch Cl. Schäfer u. G. Gross, Ann. d. Phys. [4] **32**, S. 648. 1910.

3) A. Schuster, Proc. Roy. Soc. London [2] **107**, S. 15. 1925.

4) C. V. Raman, Proc. Ind. Ass. for the Cultiv. of Sc. **9**, S. 271. 1926.

Index  $s$  gekennzeichnet werden, und für den Fall, daß sie in der Einfallsebene liegt, mit dem Index  $p$ .

Wenn die elektrische Schwingung der einfallenden Welle senkrecht zur Einfallsebene steht, bekommt man für die gebrochene Welle folgendes Gleichungssystem:<sup>1)</sup>

$$(1) \quad \begin{cases} \mathfrak{E}_{dx} = E_s \frac{2n \cos i}{\sqrt{n^2 - 1}} e^{-q_2 k z} \sin(p t - q_2 n y \sin i + \delta_{ds}) \\ \mathfrak{H}_{dy} = -E_s \frac{2n \cos i}{\sqrt{n^2 - 1}} e^{-q_2 k z} n_2 k \cos(p t - q_2 n y \sin i + \delta_{ds}) \\ \mathfrak{H}_{dz} = -E_s \frac{2n \cos i}{\sqrt{n^2 - 1}} e^{-q_2 k z} n_2 n \sin i \sin(p t - q_2 n y \sin i + \delta_{ds}) \end{cases}$$

wobei  $n = \frac{n_1}{n_2}$  und  $k = \sqrt{n^2 \sin^2 i - 1}$  ist.

Für die Kraftkomponente, deren elektrische Schwingung in der Einfallsebene liegt, lauten die Gleichungen für die gebrochene Welle:

$$(2) \quad \begin{cases} \mathfrak{E}_{dy} = -E_p \frac{2n \cos i e^{-q_2 k z}}{\sqrt{(n^2 - 1)(n^2 \sin^2 i - \cos^2 i)}} k \cos(p t - q_2 n y \sin i + \delta_{dp}) \\ \mathfrak{E}_{dz} = -E_p \frac{2n \cos i e^{-q_2 k z}}{\sqrt{(n^2 - 1)(n^2 \sin^2 i - \cos^2 i)}} n \sin i \\ \quad \cdot \sin(p t - q_2 n y \sin i + \delta_{dp}) \\ \mathfrak{H}_{dx} = -E_p \frac{2n \cos i e^{-q_2 k z}}{\sqrt{(n^2 - 1)(n^2 \sin^2 i - \cos^2 i)}} n_2 \sin(p t - q_2 n y \sin i + \delta_{dp}) \end{cases}$$

Dabei ist schon berücksichtigt, daß das erste Mittel, aus dem die Welle austritt, das stärker brechende ist, so daß der Brechungsexponent gegen das zweite Mittel  $n = \frac{n_1}{n_2}$  ist.

Aus diesen Gleichungen sieht man, daß die in das zweite Mittel eindringende Welle keine Transversalwelle ist, da die in der Fortpflanzungsrichtung liegende Komponente  $\mathfrak{H}_{dy}$  bzw.  $\mathfrak{E}_{dy}$  nicht gleich Null wird. Bildet man den Mittelwert vom Poyntingschen Vektor für die gebrochene Welle einmal für den Fall  $s$  und dann ebenso für den Fall  $p$ , und vergleicht man die beiden Ausdrücke miteinander, so bekommt man

$$(I) \quad \frac{\mathfrak{E}_{sy}}{\mathfrak{E}_{py}} = \frac{E_s^2}{E_p^2} ((n^2 + 1) \sin^2 i - 1).$$

1) Ausführl. W. König, Handb. d. Phys. (Geiger u. Scheel) 20. S. 232—234.

Die Energieströmung längs der Z-Richtung ist für die beiden Komponenten gleich Null.

Die Versuche von Wiener<sup>1)</sup>, die er mit stehenden Lichtwellen gemacht hat, haben gezeigt, daß die chemische Wirkung der Lichtwellen lediglich von den elektrischen und nicht von den magnetischen Kräften ausgeht. Auf Grund dieser Messungen hat Laue<sup>2)</sup> darauf hingewiesen, daß man bei Intensitätsmessungen die Art des Meßinstrumentes berücksichtigen muß. Beim Bolometer und bei der Thermosäule gelangt die hineinströmende Energie  $|\vec{S}|$ , bei der photographischen Platte der Mittelwert  $|\vec{S}^2|$  zur Messung.

Ähnliche Schlüsse wie Wiener haben auch Drude und Nernst<sup>3)</sup> gezogen, nachdem sie die Versuche über die Fluoreszenzwirkung stehender Lichtwellen gemacht haben. Daraus folgt aber, daß es bei Benutzung einer fluoreszierenden Substanz zum Nachweis des in das zweite Mittel eindringenden Lichtes nicht zulässig ist, den Poyntingschen Vektor zu bilden, da dieser die magnetische Komponente enthält, sondern lediglich das Verhältnis der Quadrate der Amplituden der elektrischen Kräfte. Aus Gl. (1) und (2) bekommt man:

$$(II) \quad \frac{J_s}{J_p} = \frac{E_s^2}{E_p^2} \frac{(n^2 + 1) \sin^2 i - 1}{2n^2 \sin^2 i - 1}.$$

In dieser Formel ist noch die Wirkung der longitudinalen Komponente mit einbezogen; sie liefert die Möglichkeit, nicht nur das Intensitätsverhältnis des in das zweite Mittel eindringenden Lichtes quantitativ zu untersuchen, sondern auch zu entscheiden, ob die longitudinalen Komponenten bei dem Vorgange mitwirken oder nicht.

Berücksichtigt man nämlich nur die transversalen Komponenten  $\mathfrak{E}_{dx}$ ,  $\mathfrak{E}_{dy}$ , also diejenigen, die nicht in der Fortpflanzungsrichtung liegen, so bekommt man für das Intensitätsverhältnis der gebrochenen Welle den wesentlich anderen Ausdruck

$$(III) \quad \frac{J'_s}{J'_p} = \frac{E_s^2}{E_p^2} \frac{(n^2 + 1) \sin^2 i - 1}{n^2 \sin^2 i}.$$

1) O. Wiener, Ann. d. Phys. **40**. S. 203. 1890.

2) M. v. Laue, Enzykl. d. math. Wissensch. V, Tl. 3, S. 372.

3) P. Drude u. W. Nernst, Ann. d. Phys. **45**. S. 460. 1892.



Die Übersicht über die Anwendung der drei theoretischen Formeln (I), (II), (III) auf das Experiment für  $\frac{E_i^2}{E_p^2} = 1$  gibt die nachstehende Tabelle:

		Grenzwinkel der Totalreflexion	Streifende Inzidenz
(I)	$\frac{\mathfrak{E}_{xy}}{\mathfrak{E}_{py}}$	$\frac{1}{n^2}$	$n^2$
(III)	$\frac{J'_x}{J'_p}$	$\frac{1}{n^2}$	1
(II)	$\frac{J_s}{J_p}$	$\frac{1}{n^2}$	$\frac{n^2}{2n^2 - 1}$

Nach der Formel (I) muß im Gebiete der Totalreflexion einmal eine Umkehrung des Intensitätsverhältnisses stattfinden.<sup>1)</sup>

Nach der Formel (III) erreicht  $\frac{J'_x}{J'_p}$  bei  $90^\circ$  seinen größten Wert 1, während nach der Formel (II)  $\frac{J_s}{J_p}$  immer kleiner als 1 ist.

### § 3. Vorversuche

Das weitere Ziel der vorliegenden Arbeit war, die Formeln (I), (II) und (III) zu prüfen.

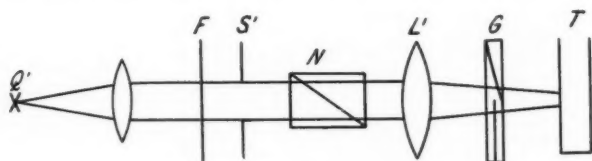
Welche Punkte waren nun für die vorliegende Fragestellung ausschlaggebend?

Bei der Messung des Intensitätsverhältnisses hat sich gezeigt, daß die Formel (I) bei meiner Versuchsanordnung, bei der ich eine fluoreszierende Substanz zum Nachweis des in das zweite Mittel eindringenden Lichtes benutzte, auf keinen Fall durch die Meßergebnisse bestätigt wird. Ziemlich gute Übereinstimmung wird erst dann gefunden, wenn man, wie es aus dem Wienersehen und aus dem Nernst-Drudeschen Versuch folgt, die Annahme macht, daß die magnetische Feldstärke an dem Fluoreszenzvorgang nicht beteiligt ist. In der entsprechenden Formel (II) wurde die Intensität aus den Quadraten der Vektorkomponenten  $\mathfrak{E}_{dx}$ ,  $\mathfrak{E}_{dy}$  und  $\mathfrak{E}_{dz}$  gebildet. Dagegen konnte die Formel (III) wie die späteren Figg. 4, 5, 6 und 7 zeigen, auch nicht durch das Experiment bestätigt werden.

1) W. König, Handbuch d. Physik 20 (Geiger u. Scheel) S. 233.  
Annalen der Physik. 5. Folge. 3.

Zunächst wurde mit Hilfe der Versuchsanordnung Fig. 1 geprüft, ob die Phasenverschiebung, die die Komponenten einer Welle gegeneinander erhalten, einen Einfluß auf die Intensität des Fluoreszenzlichtes haben kann.

Das von einer Lichtquelle  $Q'$  ausgehende Licht fällt durch ein Filter aus Kupferammoniumsulfat auf eine Öffnung  $S'$  und wird mit Hilfe einer Linse  $L'$  auf die Oberfläche einer alkoholischen Lösung von Fluoreszein, die sich in einem Trog  $T$  befand, abgebildet. Zwischen  $S'$  und  $L'$  wurde ein Nicol  $N$  angebracht. Hinter  $L'$  befanden sich zwei nebeneinandergelegte  $\lambda/4$ -Glimmerplatten  $G$ . Eine der Hauptachsen der oberen Glimmerplatte lag in der Schwingungsebene des durch den Nicol erzeugten polarisierten Lichtes, während die



Anordnung eines Vorversuches

Fig. 1

Achsen der unteren Glimmerplatte das Azimut  $45^\circ$  mit der Schwingungsebene bildeten. Das von der Öffnung  $S'$  kommende durch den Nicol  $N$  polarisierte Licht durchsetzte die beiden Glimmerplatten. Bei dem Durchgang des Lichtes durch die untere Platte wird, wie bekannt, der Schwingungsvektor in zwei Komponenten zerlegt, die sich mit verschiedener Geschwindigkeit in dem Glimmer fortpflanzen und beim Austritt wegen der Phasenverschiebung der einzelnen Komponenten um  $\lambda/4$  zirkular polarisiertes Licht erzeugen.

Ein Vergleich des durch das zirkular-polarisierte Licht angeregten Fluoreszenzlichtes mit dem durch das linear polarisierte Licht angeregten zeigte keine Verschiedenheit der Intensität. Da Wawilow und Lewschin<sup>1)</sup> gezeigt haben, daß bei Bestrahlung einer alkoholischen Lösung von Fluoreszein mit polarisiertem Licht das Fluoreszenzlicht unpolarisiert bleibt, so war auch nicht zu erwarten, daß eine Abweichung von den

1) S. J. Wawilow und W. L. Lewschin, Ztschr.f.Phys. **16**, S.143. 1923.

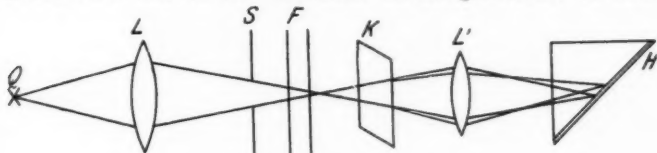
bekannten Regeln über die Zusammensetzung der Intensität aus den einzelnen Komponenten eintritt.

Die Beobachtung erfolgte unter verschiedenen Winkeln zu dem einfallenden Strahl. Auf diese Weise ist der Nachweis erbracht, daß man auch hier den Ausdruck für die Intensität bekommt, indem man die Amplitudenquadrate der einzelnen Komponenten addiert.

Der experimentelle Nachweis wurde nur für die transversalen Komponenten durchgeführt. Offen bleibt ein solcher noch für die Zusammensetzung der Intensität aus den Quadraten der einzelnen Komponenten einer inhomogenen Welle.

#### § 4. Die Versuchsanordnung

Die Versuchsanordnung zeigt die Fig. 2. Als Lichtquelle  $Q$  diente eine mit 70 Volt belastete selbstregulierende Kohlen-



Anordnung der Versuche

Fig. 2

bogenlampe. Ihr Licht wurde mittels eines Kondensors  $L$  auf die Öffnung  $S$  konzentriert. Das durch die Öffnung hindurchgehende Lichtbündel fiel auf eine Reihe von Filtern  $F$  und dann auf einen Kalkspalt  $K$ , teilte sich in zwei senkrecht zueinander polarisierte Strahlenbündel und wurde mit Hilfe einer Linse  $L'$  auf der totalreflektierenden Fläche zu 2 Bildern der Öffnung  $S$  vereinigt. An die Fläche  $H$  wurde eine dünne Schicht einer fluoreszierenden Lösung mit Hilfe einer planparallelen Platte angefügt. Die beiden in dieser Schicht entstehenden fluoreszierenden Flecke sollen auf ihr Intensitätsverhältnis miteinander verglichen werden. Dazu war es erforderlich, daß die beiden Flecke möglichst in einer scharfen Linie aneinander grenzten. Dies wurde erreicht, indem als Öffnung  $S$  eine vier-eckige Öffnung gewählt wurde, die beiderseits, horizontal und vertikal, durch Backen einstellbar war.

Als erstes Mittel, d. h. als stärker brechendes Mittel diente ein Prisma mit dem Brechungsindex 1,522; ferner auch Glas-

platten mit den Brechungsindizes 1,603 und 1,648. Diese Werte gelten für blaues Licht. Die ersten Messungen wurden nur mit dem Prisma ausgeführt. Das Licht fiel auf die Hypotenuse des Prismas, das sich auf einem Spektrometertisch befand. Das Intensitätsverhältnis des in das zweite Mittel eintretenden Lichtes war (infolge der Reflexion an der Kathetenfläche) bei den verschiedenen Winkeln verschieden und wurde nach den Formeln von Fresnel berechnet.



Trog für veränderlichen Prismenwinkel

Fig. 3

Zum Nachweis der in das zweite Mittel eingedrungenen Strahlen wurde auf die Hypotenuse des Prismas eine dünne Schicht alkoholischer Lösung von Fluoreszein gebracht. Allerdings bemerkte man eine große Anzahl von Reflexionen, die von der anderen Kathete herrührten und die die Genauigkeit der Messung beeinträchtigten. Dazu war auch wünschenswert, die Messungen bei normalem Einfall in das erste Mittel zu machen. In diesem Falle ist das Intensitätsverhältnis der beiden einfallenden senkrecht zueinander polarisierten Strahlen immer gleich 1. Aus den angegebenen Gründen wurde daher diese Methode aufgegeben und die endgültigen Messungen unter normalem Einfall bei Benutzung eines Messingtrogas ausgeführt, dessen Form Fig. 3 zeigt.

Das Prisma bzw. die Platten wurden in diesen Messingtrog eingesetzt. An der vorderen Seite A war eine plan-

parallele Platte angebracht, durch welche die Strahlen in das erste Mittel eindringen und unter den verschiedenen Winkeln im Gebiete der Totalreflexion auf die Grenzfläche *B* gelangten. Diese Platte *A* befand sich in einem Rahmen, den ich mit kleinen Schrauben an dem Messingtrog befestigt hatte. Sie war sehr gut gegen das Messing abgedichtet. Die Abdichtung erfolgte durch ein dazu geeignetes Leder. Die hintere Seite *C* war kreisförmig gekrümmt. Das in den Trog eingesetzte Prisma bzw. die Platte *B* berührte mit der hinteren Kante die Seite *C*. Verschieben wurde nur an der hinteren Kante, während die vordere als Drehungsachse diente. Die Kanten des betreffenden Glaskörpers, der als höher brechende Substanz diente, waren an den Seiten in den Trog eingekittet. Da die Messung bei verschiedenen Winkeln der Totalreflexion erfolgte, war es notwendig, nach jeder Messung die Platten<sup>1)</sup> bzw. das Prisma neu einzukitten. Die Bestimmung des Winkels zwischen der Platte, die an der vorderen Seite *A* befestigt wurde, und der Fläche *B* der höher brechenden Substanz erfolgte nach der üblichen Methode der Spiegelung. Der Trog war mit einer Flüssigkeit gefüllt, die bis auf die dritte Dezimale denselben Brechungsindex hatte wie das erste Mittel, d. h. wie das Prisma oder die Platte, an der die Totalreflexion erfolgte.

Es wurden folgende Flüssigkeiten verwendet:

1. Bei dem Prisma mit dem Brechungsindex 1,522 eine Mischung von Benzol und Nitrobenzol;
2. bei der Platte mit dem Brechungsindex 1,603 eine Mischung von Benzol und Schwefelkohlenstoff;
3. bei der Platte mit dem Brechungsindex 1,648 Schwefelkohlenstoff, der durch Auflösen von Schwefel auf den angegebenen Brechungsindex abgestimmt wurde.

Der Trog *T* stand so auf einem Spektrometertisch, daß die zwei senkrecht zueinander polarisierten Strahlenbündel unter normalem Einfall in das erste Mittel eintraten und auf die Grenzfläche *B* (Fig. 3) gelangten. Auf diese Weise war erreicht, daß das Intensitätsverhältnis der beiden einfallenden Strahlen durch den Übergang in das andere Mittel nicht verändert wurde.

---

1) Diese Platten hat mir die Firma E. Leitz, Wetzlar, in dankenswerter Weise für meine Untersuchungen zur Verfügung gestellt.

Zwischen der Linse  $L'$  und dem Trog  $T$  waren zwei planparallele Uviolglasplatten mit dem Brechungsindex 1,507 und 1,517 angebracht, die um eine horizontale Achse drehbar waren und den Zweck hatten, das Intensitätsverhältnis der beiden senkrecht zueinander polarisierten Strahlen zu verändern. Dieses Intensitätsverhältnis wurde nach den Formeln von Fresnel berechnet. Berücksichtigt man noch die mehrfachen inneren Reflexionen, so erhält man für das Verhältnis der Gesamtintensitäten der in der Einfallsebene und senkrecht dazu schwingenden Komponenten des von einer Platte durchgelassenen Lichtes den Ausdruck:

$$\frac{E_p^2}{E_s^2} = \frac{(1 + k_s^2)(1 - k_p^2)}{(1 - k_s^2)(1 + k_p^2)},$$

wobei:

$$k_s^2 = \frac{\sin^2(\varphi - \chi)}{\sin^2(\varphi + \chi)}, \quad k_p^2 = \frac{\tan^2(\varphi - \chi)}{\tan^2(\varphi + \chi)}$$

ist, oder:

$$(3) \quad \frac{E_p^2}{E_s^2} = \frac{\sin^2 \varphi \cos^2 \chi + \cos^2 \varphi \sin^2 \chi}{\sin^2 \varphi \cos^2 \varphi + \sin^2 \chi \cos^2 \chi}.$$

$\varphi$  bedeutet den Einfallswinkel und  $\chi$  den entsprechenden Brechungswinkel.

Zur experimentellen Untersuchung des in das zweite Mittel eindringenden Lichtes wurde auf die Grenzfläche (wie beim Prisma ohne Trog) eine dünne Schicht alkoholischer Lösung von Fluoreszein mit Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak angebracht, da bekanntlich ein geringer Zusatz von Erdalkalien die fluoreszierende Wirkung stark erhöht. Dadurch ist es möglich gewesen, eine ziemlich starke Fluoreszenz zu beobachten, die von der in das zweite Mittel eindringenden Strahlung verursacht wird. Um auch den Brechungsindex des zweiten Mittels zu variieren und eventuell die Wirkung der Oberflächenschicht zu prüfen, benutzte ich als Lösungsmittel für das Fluoreszein einmal reinen Äthylalkohol und dann auch Propylalkohol. Die Beobachtung erfolgte durch eine Lupe normal zu der Grenzfläche. Dieser experimentelle Nachweis der Strahlung im zweiten Mittel entspricht dem eingangs bereits erwähnten Verfahren von Selenyi.

Zündete man die als Lichtquelle dienende Bogenlampe an, so erzeugte, wenn die einfallenden Strahlenbündel das Intensitätsverhältnis 1 besaßen, das in das zweite Mittel eindringende Licht zwei mit verschiedener Intensität fluoreszierende Flecke. Die Helligkeit des Fluoreszenzlichtes war für den Fall  $p$  immer größer als für den Fall  $s$ , also  $\frac{J_s}{J_p} < 1$ . Die Ungleichheit der Intensität wurde durch Drehung der Ultraviolettglasplatten, die um ihre horizontale Achse erfolgte und auf einem Teilkreis abgelesen wurde, aufgehoben. Wegen  $\frac{J_s}{J_p} < 1$  mußten die Einfallsebenen der Kompensationsplatte und der totalreflektierenden Fläche gekreuzt werden. Die Formeln (I), (II) und (III) haben dann die Form:

$$(Ia) \quad 1 = \frac{E_s^2}{E_p^2} ((n^2 + 1) \sin^2 i - 1),$$

$$(IIa) \quad 1 = \frac{E_s^2}{E_p^2} \frac{(n^2 + 1) \sin^2 i - 1}{2 n^2 \sin^2 i - 1},$$

$$(IIIa) \quad 1 = \frac{E_s^2}{E_p^2} \frac{(n^2 + 1) \sin^2 i - 1}{n^2 \sin^2 i}.$$

Experimentell wurde  $\frac{E_s^2}{E_p^2}$  durch Messung des Winkels der Kompensationsplatte bestimmt, aus dem Brechungsindex dieser Platte nach Formel (3) berechnet und auf die Übereinstimmung mit den Formeln (Ia), (IIa) und (IIIa) geprüft. Diese Formeln lassen sich bei Berücksichtigung der Formel (3) und des Umstandes, daß die Einfallsebene der Platte senkrecht zu der Einfallsebene der totalreflektierenden Fläche liegt, in der Form schreiben:

$$(Ib) \quad \frac{\sin^2 \varphi \cos^2 \varphi + \sin^2 \chi \cos^2 \chi}{\sin^2 \varphi \cos^2 \chi + \sin^2 \chi \cos^2 \varphi} = ((n^2 + 1) \sin^2 i - 1),$$

$$(IIb) \quad \frac{\sin^2 \varphi \cos^2 \varphi + \sin^2 \chi \cos^2 \chi}{\sin^2 \varphi \cos^2 \chi + \sin^2 \chi \cos^2 \varphi} = \frac{(n^2 + 1) \sin^2 i - 1}{2 n^2 \sin^2 i - 1},$$

$$(IIIb) \quad \frac{\sin^2 \varphi \cos^2 \varphi + \sin^2 \chi \cos^2 \chi}{\sin^2 \varphi \cos^2 \chi + \sin^2 \chi \cos^2 \varphi} = \frac{(n^2 + 1) \sin^2 i - 1}{n^2 \sin^2 i}.$$

#### § 5. Vorsichtsmaßregeln

Der Strahlengang des von der Lichtquelle ausgehenden Lichtes mußte immer genau zentriert sein. Es zeigte sich (besonders bei ungleichmäßigem Abbrennen der Kohlen),

wenn die Lichtquelle ihre Stellung verändert hatte, daß eine geringe Verschiebung im Strahlengang die Genauigkeit der Messung herabsetzte. Das gleiche Intensitätsverhältnis der beiden fluoreszierenden Flecke erfolgte dann erst bei einer anderen Einstellung der „Kompensationsplatten“. Das läßt sich dadurch erklären, daß bei dem nichtzentrischen Verlauf durch die Reflexionen an den zahlreichen Flächen die beiden senkrecht zueinander polarisierten Strahlen nicht mit gleicher Intensität in das erste Mittel einfielen. Die Gleichheit der beiden senkrecht zueinander polarisierten Strahlen wurde immer geprüft, indem man sie vor jeder Messung auf Glasplatten einfallen ließ, zwischen denen sich eine fluoreszierende Flüssigkeit befand. Der Strahlengang wurde immer so justiert, daß die gleiche Helligkeit der fluoreszierenden Flecke beobachtet wurde. Außerdem war es sehr schwierig, die Beobachtungen bei einfallendem weißen Licht zu machen. Das in das zweite Mittel eindringende Licht fluoreszierte dann in etwas verschiedenen Farben. Die senkrecht zur Einfallsebene einfallende Welle verursachte im zweiten Mittel grüne, die in der Einfallsebene liegende grüngelbliche Fluoreszenz. Es war unmöglich, die beiden Flecke auf genau gleiche Helligkeit einzustellen. Der Unterschied verschwand fast vollkommen, wenn nur das Fluoreszenz erregende Licht in das zweite Mittel eindrang. Um dies zu erreichen, wurde eine Reihe von Filtern *F* (Fig. 2) angebracht. Für die endgültigen Messungen verwandte ich daher hauptsächlich blaues und violettes Licht. Es wurden auch Messungen mit monochromatischem Licht, aber nur in der Nähe des Grenzwinkels der Totalreflexion ausgeführt. Bei größeren Einfallswinkeln war die Helligkeit des monochromatischen Lichtes nicht ausreichend, um genügende Fluoreszenzhelligkeit für die Messungen zu bekommen. Als Lichtquelle diente in diesem Falle die 4358 AE-Linie der Quecksilberlampe. Der ganze Beobachtungsraum war gegen die Lichtquelle vollkommen abgeblendet, so daß jede Störung der Messungen durch Blendung ausgeschlossen war. Die Grenzfläche wurde vor jeder Messung mit Alkohol gründlich gewaschen und mit einem Lederlappen abgerieben. Die Flächen der Glasplatte, die mit dem zweiten Mittel in Berührung kamen, mußten sehr gut poliert sein. Es zeigte sich, daß nicht genügend geschliffene Platten die Übereinstimmung mit der Formel (II) herabsetzten. Die beiden



Flecke wurden, wie oben schon erwähnt, auf gleiche Helligkeit eingestellt. Dies erfolgte durch Drehung der Uviolglasplatten. Um die Genauigkeit der Messungen zu erhöhen, drehte man die Platten einmal nach der einen und dann nach der entgegengesetzten Richtung. Für jeden Winkel wurden 16—20 Ablesungen gemacht und davon das Mittel gebildet.

#### § 6. Die Meßergebnisse

Die Tabellen 1—4 enthalten die Ergebnisse der Messungen mit blauem Licht. In Tabelle 1 ist ein vollständiger Beobachtungssatz wiedergegeben zur Veranschaulichung der Genauigkeitsgrade der Messungen; die Tabellen 2—4 enthalten nur die Mittelwerte für die einzelnen Einfallswinkel. Über den Tabellen ist der Brechungsindex des ersten und des zweiten Mittels angegeben, ferner der Grenzwinkel der Totalreflexion. Die Messungen sind in einem Bereich von  $10^{\circ}$ — $15^{\circ}$  ausgeführt. Bei größeren Einfallswinkeln war es nicht mehr möglich, genaue photometrische Messungen zu machen, aus folgenden Gründen: Einmal nimmt bei Vergrößerung des Einfallswinkels die Helligkeit des Fluoreszenzlichtes, wie zu erwarten ist, sehr stark ab. Dazu tritt bei Annäherung des einfallenden Strahles an die reflektierende Fläche eine Vergrößerung der beiden Flecke durch den streifenden Einfall und damit eine Intensitätsabnahme ein.

Gedreht wurde nur eine Uviolglasplatte ( $n = 1,507$ ). Bei der zweiten Platte wurde der Einfallswinkel konstant gehalten und zwar:

In den Fällen, die den Tabellen 1 und 2 entsprechen, wurde die zweite Platte überhaupt nicht verwendet. In den Fällen, die den Tabellen 3 und 4 entsprechen, war es nötig, noch eine zweite Platte zu verwenden. Es zeigte sich nämlich, daß die beabsichtigte Kompensation mit einer Platte nicht erzielt wurde. Der Einfallswinkel bei der zweiten Uviolglasplatte betrug  $33^{\circ} 18'$  und  $38^{\circ}$ , die entsprechenden Brechungswinkel  $21^{\circ} 13'$  und  $23^{\circ} 57'$ , das Intensitätsverhältnis nach (3) 0,918 und 0,886.

In den Figg. 4—7 sind die beobachteten und berechneten Werte von  $\left(\frac{J_s}{J_p}\right)$  aufgetragen. Die gestrichelte Kurve ist diejenige, die der Formel (Ib) entspricht, die punktierte diejenige, die der Formel (IIb) entspricht, und die abwechselnd

Tabelle 1  
Brechungsindex des ersten Mittels 1,522.  $i_T = 63^\circ 55'$   
„ „ zweiten „ 1,367.

Einfallswinkel:	66° 7'		68° 53'		70° 28'		71° 20'		71° 42'		74° 24'		75° 41'	
	rechts	links	rechts	links	rechts	links	rechts	links	rechts	links	rechts	links	rechts	links
Drehung der Platte	65° 20'	330° 20'	62° 41'	333° 41'	62° 12'	333° 19'	61° 33'	334° 16'	64° 33'	333° 12'	61° 4'	332° 38'	60° 16'	335° 52'
	64° 26'	329° 2'	62° 14'	333° 36'	62° 16'	334° 2'	61° 4'	333° 58'	60° 12'	333° 49'	61° 32'	333° 32'	60° 56'	336° 44'
	63° 40'	329° 24'	62° 8'	331° 32'	63° 47'	334° 34'	63° 20'	334° 12'	62° 43'	334° 32'	62° 48'	334° 53'	59° 42'	335° 20'
	65° 20'	331° 16'	63° 17'	331° 14'	64° 4'	335° 20'	63° 10'	334° 41'	64° 44'	335° 34'	60° 33'	335° 42'	58° 24'	334° 32'
	62° 12'	330° 38'	62° 51'	331° 10'	61° 4'	333° 44'	62° 54'	334° 19'	62° 30'	335° 52'	63° 8'	334° 3'	62° 2'	336° 1'
	63° 17'	331° 45'	62° 14'	334° 18'	60° 53'	333° 10'	62° 11'	335° 52'	63° 42'	334° 26'	63° 57'	334° 8'	59° 32'	337° 5'
Mittelwert	64° 27'	332° 53'	61° 48'	334° 46'	62° 47'	332° 31'	62° 31'	336° 8'	61° 23'	335° 41'	60° 14'	335° 53'	61° 33'	335° 32'
	65° 8'	329° 3'	62° 34'	335° 14'	62° 53'	334° 18'	61° 22'	333° 36'	61° 40'	333° 8'	59° 58'	336° 18'	60° 55'	334° 28'
	64° 9'	330° 45'	64° 26'	334° 22'	63° 12'	335° 56'	61° 33° 4'				61° 53'		63° 19'	336° 11'
			62° 56'		62° 40'	333° 58'	62° 33° 46'						60° 19'	333° 7'
$\varphi$	64° 13'	330° 34'	62° 43'	333° 17'	62° 29'	334° 5'	62° 6'	334° 23'	62° 41'	334° 32'	61° 41'	334° 38'	60° 42'	335° 29'
	46° 50'		44° 43'		44° 12'		43° 47'		44° 5'		43° 32'		42° 37'	
	28° 57'		27° 50'		27° 33'		27° 20'		27° 30'		27° 12'		26° 42'	
$\chi$														
$\left(\frac{J_s}{J_p}\right)$	0,829		0,846		0,849		0,854		0,851		0,854		0,860	

Tabelle 2

Brechungsindex des ersten Mittels 1,522.  
 „ „ zweiten „ 1,392.  $i_T = 66^\circ 11'$

Einfalls- winkel	68° 53'	70° 28'	71° 20'	71° 42'	74° 24'	75° 41'
$\varphi$	44° 3'	43° 48'	43° 35'	43° 34'	42° 42'	42° 38'
$\chi$	27° 29'	27° 21'	27° 13'	27° 13'	26° 45'	26° 42'
$\left(\frac{J_s}{J_p}\right)$	0,851	0,853	0,854	0,854	0,861	0,861

Tabelle 3

Brechungsindex des ersten Mittels 1,603.  
 „ „ zweiten „ 1,367.  $i_T = 58^\circ 31'$

Einfalls- winkel	59° 48'	62° 2'	63° 40'	65° 52'	67° 40'	71° 7'	73° 44'
$\varphi$	47° 58'	47° 42'	46° 11'	46° 17'	45° 54'	45° 48'	45° 10'
$\chi$	29° 32'	29° 24'	28° 36'	28° 40'	28° 27'	28° 24'	28° 4'
—	0,819	0,819	0,834	0,833	0,836	0,837	0,842
$\left(\frac{J_s}{J_p}\right)$	0,752	0,752	0,766	0,764	0,767	0,769	0,773

Tabelle 4

Brechungsindex des ersten Mittels 1,648.  
 „ „ zweiten „ 1,367.  $i_T = 56^\circ 3'$

Einfalls- winkel	57° 47'	60° 2'	61° 43'	64° 12'	68° 27'	71° 24'
$\varphi$	47° 6'	47° 40'	46° 45'	47° 2'	46° 00'	47° 13'
$\chi$	29° 5'	29° 23'	28° 54'	29° 3'	28° 31'	29° 9'
—	0,826	0,823	0,830	0,828	0,835	0,825
$\left(\frac{J_s}{J_p}\right)$	0,732	0,729	0,735	0,734	0,740	0,731

punktiert und gestrichelte diejenige, die der Formel (IIIb) entspricht. Die photometrischen Meßergebnisse sind in der ausgezogenen Kurve dargestellt.

Die Messungen, die mit monochromatischem Licht (Quecksilberlinie 4358 Å) ausgeführt worden sind, ergeben folgendes Resultat: Bei dem Einfallswinkel  $66^{\circ} 2'$

$\left(\frac{J_s}{J_p}\right)$	gemessen,	ber. nach (Ib),	nach (IIb),	nach (IIIb)
	0,848	0,869	0,814	0,832 .

Wegen der schwachen einfallenden Intensität sind die Messungen nur in der Nähe des Grenzwinkels ausgeführt.

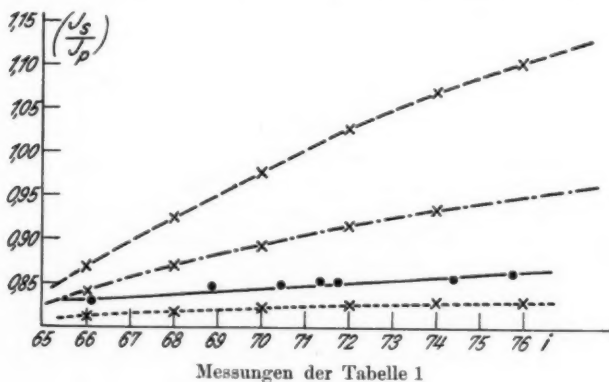


Fig. 4

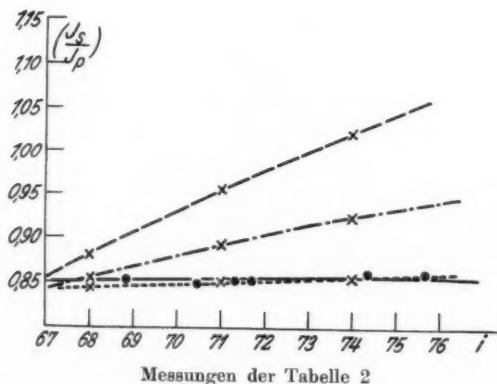
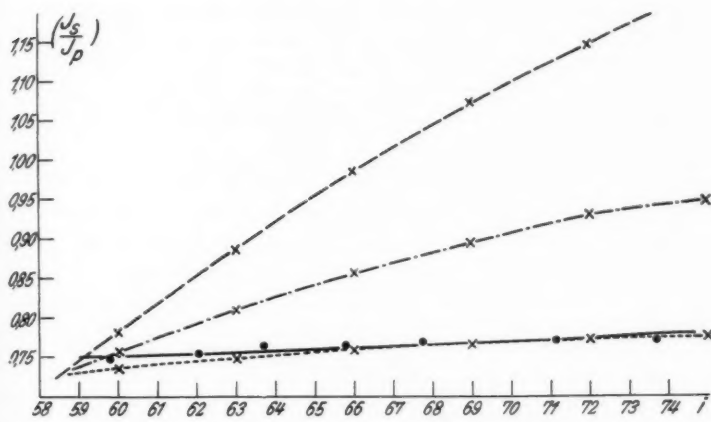
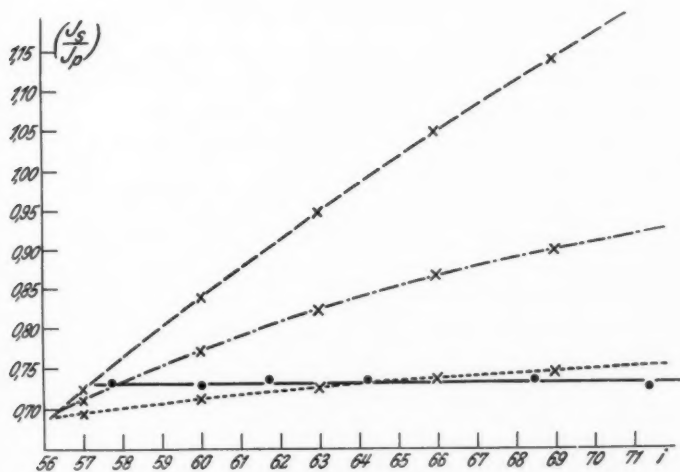


Fig. 5



Messungen der Tabelle 3

Fig. 6



Messungen der Tabelle 4

Fig. 7

Bei der Prüfung der Formel (Ia) und (IIa) erwies es sich, wie bereits erwähnt wurde, als wünschenswert, das Intensitätsverhältnis des in das zweite Mittel einfallenden Lichtes in verschiedenen Lösungsmitteln zu untersuchen und auf diese Weise die einwandfreie Bestätigung der Formeln zu erhalten. Nach den Versuchen mit Äthyl- und Propylalkohol wurde als weiteres Lösungsmittel noch Glycerin verwendet.

Die Helligkeit des Fluoreszenzlichtes war aber diesmal für den Fall  $s$  größer als für den Fall  $p$ , also  $\frac{J_s}{J_p} > 1$ . Die Drehung der Kompensationsplatte erfolgte daher nicht wie früher um die horizontale, sondern um die vertikale Achse.

Die Messungen, die bei  $70^\circ 47'$  und bei  $73^\circ 34'$  gemacht wurden, ergaben folgende Resultate für  $n_1/n_2 = 1,065$ :

gemessen	$\left(\frac{J_s}{J_p}\right) = 1,017$	gemessen	$\left(\frac{J_s}{J_p}\right) = 1,031$
ber. nach (Ib):	$\left(\frac{J_s}{J_p}\right) = 0,903$	ber. nach (Ib):	$\left(\frac{J_s}{J_p}\right) = 0,953$
ber. nach (IIb):	$\left(\frac{J_s}{J_p}\right) = 0,884$	ber. nach (IIb):	$\left(\frac{J_s}{J_p}\right) = 0,894$
ber. nach IIIb):	$\left(\frac{J_s}{J_p}\right) = 0,893$	ber. nach (IIIb):	$\left(\frac{J_s}{J_p}\right) = 0,9305$

Man sieht, daß die gemessenen Werte beträchtlich von den berechneten abweichen, besonders von der Formel (II), die meine früheren Messungen zu erklären vermochte.

Die Abweichung der gemessenen Werte von den berechneten läßt sich folgendermaßen erklären:

Bei Benutzung der Lösung von Fluoreszein in Glycerin tritt im zweiten Mittel die Polarisation des Fluoreszenzlichtes deutlich hervor.<sup>1)</sup> Wawilow und Lewschin<sup>2)</sup> haben festgestellt, daß der polarisierte Bestandteil des Fluoreszenzlichtes sich ebenso wie im Tyndalllicht verhält. Der Messung des Intensitätsverhältnisses muß also eine andere Formel zugrunde gelegt werden.

Berücksichtigt man nämlich nur den Einfluß der Komponenten  $\mathfrak{E}_{ax}$  und  $\mathfrak{E}_{ay}$  (also derjenigen, die nicht in der

1) F. Weigert, Verh. d. D. Phys. Ges. **23**, S. 100. 1920.

2) S. J. Wawilow und W. L. Lewschin, Ztschr. f. Phys. **16**, S. 144. 1923.

Richtung der Beobachtung liegen), so bekommt man aus (1) und (2) den Ausdruck:

$$(IV) \quad \frac{J_s''}{J_p''} = \frac{E_s^2}{E_p^2} \frac{(n^2 + 1) \sin^2 i - 1}{n^2 \sin^2 i - 1}.$$

Bei meiner Versuchsanordnung war wie früher das einfallende Intensitätsverhältnis  $= 1$  und die Fluoreszenzhelligkeit der beiden Flecke durch die Einstellung der Platte gemessen. Die Beobachtung erfolgte in der Richtung der  $Z$ -Achse. Die Formel (IV) hat infolgedessen bei Berücksichtigung der Formel (3) die Form:

$$(IVa) \quad \frac{\sin^2 \varphi \cos^2 \chi + \sin^2 \chi \cos^2 \varphi}{\sin^2 \varphi \cos^2 \varphi + \sin^2 \chi \cos^2 \chi} = \frac{(n^2 + 1) \sin^2 i - 1}{n^2 \sin^2 i - 1}.$$

Aus der Formel (IV) sieht man, daß  $\frac{J_s''}{J_p''} > 1$  sein muß, was durch die Messungen qualitativ bestätigt wurde. Diese Formel gilt aber nur annähernd. Es ist dabei nämlich so gerechnet, als ob im zweiten Mittel bei der Anregung des Fluoreszenzlichtes die  $\mathfrak{E}_{dz}$ -Komponente garnicht wirksam wäre. Das dürfte aber in Anbetracht der unvollständigen Polarisierung des Fluoreszenzlichtes nicht zutreffen, und deshalb ist Übereinstimmung der Messungen mit Formel (IVa) nicht zu erwarten. Die Formel würde ja auch viel zu große Werte für  $J_s/J_p$  ergeben. Man könnte sie umgestalten, indem man das Amplitudenquadrat der  $\mathfrak{E}_{dx}$ -Komponente mit einem Faktor  $p_0 < 1$  multipliziert, der den Betrag des zur Wirkung kommenden Anteils der Komponente charakterisiert. Dann geht die Formel (IV) über in

$$(IVb) \quad \frac{\sin^2 \varphi \cos^2 \chi + \sin^2 \chi \cos^2 \varphi}{\sin^2 \varphi \cos^2 \varphi + \sin^2 \chi \cos^2 \chi} = \frac{(n^2 + 1) \sin^2 i - 1}{n^2 \sin^2 i - (1 - p_0 n^2 \sin^2 i)}.$$

Um mit dieser Formel Werte für  $(J_s/J_p)$  zu bekommen, wie sie oben als gemessene Werte angegeben sind, müßte  $p_0$  ungefähr  $= 0,9$  sein. Dieser Faktor  $p_0$  muß mit dem Polarisationsgrad  $P$  des Fluoreszenzlichtes in unmittelbarem Zusammenhang stehen. Doch habe ich Messungen darüber nicht mehr anstellen können. Ich muß mich begnügen, die Erklärung der in Glycerin beobachteten Erscheinungen mit den obigen Überlegungen anzudeuten.

Zusammenfassend läßt sich folgendes sagen: Das in Glycerinlösung beobachtete Intensitätsverhältnis legt die Vermutung nahe, daß die Beteiligung der  $\mathfrak{E}_{dx}$ -Komponente an dem Fluoreszenzvorgang von ihrem Polarisationsgrad abhängig ist.

§ 7. **Zusammenfassung**

1. Die Beobachtungen, die Wiener und später Nernst und Drude ausführten, und die Feststellung, daß bei dem Fluoreszenzvorgang der Vektor der magnetischen Feldstärke nicht beteiligt ist, haben mich zur Aufstellung der Formel (II) für das Intensitätsverhältnis des in das zweite Mittel eindringenden Lichtes veranlaßt.

2. Die quantitativen photometrischen Messungen des Intensitätsverhältnisses führten zu dem Resultat, daß bei Fluoreszenzlösungen als zweitem Mittel die Vorgänge durch den Poyntingschen Vektor nicht erklärt werden.

3. Der Vergleich meiner Messungen mit der Formel (II) ergibt dagegen so nahe Übereinstimmung, daß man wohl die quantitative Bestätigung der Maxwellschen Theorie für das in das zweite Mittel eindringende Licht als erbracht ansehen kann, ebenso die Inhomogenität dieser Wellen.

4. Die Untersuchungen zur Prüfung der Formeln habe ich nur mit alkoholischen Lösungen durchgeführt. Bei Benutzung von Lösungen in Glyzerin treten Abweichungen auf, für die versuchsweise eine Deutung gegeben wird.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Gießen in den Jahren 1927—1929 durchgeführt.

Für das fördernde Interesse und die große Anteilnahme an dem Fortgang meiner Untersuchungen sowie für die Überlassung von Apparaten bin ich dem Institutsdirektor, Hrn. Geheimrat König, außerordentlich zu Dank verpflichtet.

(Eingegangen 3. August 1929)



## **Elektrisches und optisches Verhalten von Halbleitern. I.**

### **Halleffekt und Leitfähigkeit des Schwefelsilbers**

**Von F. Klaiber<sup>1)</sup>**

(Mitteilung aus dem Physikal. Institut der Universität Erlangen)

(Mit 7 Figuren)

An Schwefelsilberplatten verschiedener Herstellung und einwandfreier chemischer Zusammensetzung wird für beide Modifikationen des  $\text{Ag}_2\text{S}$  ein Halleffekt sichergestellt. Hallkonstante und Leitfähigkeit werden im Temperaturbereich von 160—225° C gemessen; die an verschiedenartigen Platten erhaltenen Werte stimmen innerhalb einiger Prozent überein. Bei der Umwandlung des rhombischen  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  in das reguläre  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  bei 179° nimmt die Hallkonstante von 20  $\text{cm}^3/\text{Amp}\cdot\text{sec}$  auf rund  $\frac{1}{35}$  ihres vorherigen Wertes ab (0,6  $\text{cm}^3/\text{Amp}\cdot\text{sec}$ ), die Leitfähigkeit von 1,5  $\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$  auf rund das 310 fache zu;  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  hat am Umwandlungspunkt eine Leitfähigkeit von  $4,7 \cdot 10^2 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , also rund 100 mal größer als die bestleitenden Schmelzelektrolyte. Das Produkt aus Hallkonstante und Leitfähigkeit liegt für beide  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Modifikationen innerhalb der bei Metallen beobachteten Grenzen.

Bei festem, regulärem Jodsilber ( $\alpha\text{-AgJ}$ ) kann kein Halleffekt beobachtet werden.

Die Bedeutung dieser Messungen für die Frage des Leitungsvorganges im Schwefelsilber wird besprochen.

---

Inhalt: § 1. Die Fragestellung. — § 2. Der Halleffekt in Halbleitern. — § 3. Die Herstellung der Versuchsplatten. — § 4. Die Messungsgrundlagen. — § 5. Die Ausführung der Messungen. — § 6. Die Meßergebnisse und ihre Kritik. — § 7. Ergänzende Messungen an Jodsilber. — § 8. Schlußfolgerungen.

---

### § 1. Die Fragestellung

Als Halbleiter oder variable Leiter werden solche feste Stoffe bezeichnet, deren Leitfähigkeit gegenüber der der Metalle

1) Erlanger Dissertation.

und Legierungen bei tiefen Temperaturen klein ist, aber mit steigender Temperatur stark wächst. Die Leitung erfolgt bei einem kleineren Teil durch Ionen, in seltenen Fällen gleichzeitig durch Elektronen und Ionen (gemischte Leitung).

Bei den Elektronenleitern wird die starke Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit im wesentlichen durch eine Änderung der Konzentration an Leitungselektronen gedeutet, bei den Ionenleitern durch eine Änderung sowohl der Ionenbeweglichkeit, als auch des Bruchteiles der im Gitter nicht mehr fest gebundenen Ionen.

Eine besondere Beachtung hat unter diesen Halbleitern seit Jahrzehnten das Schwefelsilber ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) gefunden. Mit völlig widersprechenden Ergebnissen ist die metallisch schwarz aussehende und bei höherer Temperatur bemerkenswert gut leitende Verbindung von Faraday, Hittorf, Baedeker, Streintz u. a. untersucht worden. In den letzten Jahren ist die lang umstrittene Frage nach der Leitungsart in Schwefelsilber durch Tubandt<sup>1)</sup> und seine Mitarbeiter in gewissem Sinne abschließend dahin beantwortet worden: Das oberhalb des Umwandlungspunktes ( $179^\circ$ ) beständige, regulär kristallisierende  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  ist reiner Ionenleiter, das unterhalb des Umwandlungspunktes beständige, rhombische  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  dagegen ein gemischter Leiter, d. h. ein Leiter, in dem die Stromleitung sowohl elektrolytisch, als auch metallisch erfolgt. Auf Grund sehr genau und zuverlässig erscheinender Überführungsmessungen geben Tubandt und seine Mitarbeiter an, daß im  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  eine mindestens 99,96 Proz. der durchfließenden Elektrizitätsmenge entsprechende Silbermenge kathodisch abgeschieden wird, während in  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  die Silberabscheidung geringer ist, beispielsweise bei  $170^\circ$  nur etwa 80 Proz. der hindurchgegangenen Elektrizitätsmenge entspricht. Mit sinkender Temperatur nimmt im  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  der elektrolytische Anteil zu. Bei  $0^\circ$  wird praktisch *nur* noch elektrolytische Leitung festgestellt. Der verhältnismäßige Anteil der beiden Leitungsarten ist merkwürdigerweise auch von der angelegten Spannung

1) C. Tubandt u. S. Eggert, Ztschr. f. anorg. u. allgem. Chem. **117**, S. 48. 1921; C. Tubandt u. G. Schibbe, ebenda **117**, S. 1. 1921; C. Tubandt u. H. Reinhold, ebenda **160**, S. 222. 1927.

abhängig; sehr deutlich tritt diese Abhängigkeit bei niedriger Temperatur in Erscheinung.<sup>1)</sup> In überzeugender Weise zeigen Tubandt und seine Mitarbeiter, daß die älteren Arbeiten am Schwefelsilber im wesentlichen durch zwei Fehlerquellen beeinträchtigt werden: 1. Die Verwendung unreinen Materials und 2. vor allen Dingen die Nichtverhinderung der elektrolitischen Bildung feiner Silberfäden.

Rätselhaft bleibt aber trotz der Tubandtschen Arbeiten die absolute Höhe der elektrischen Leitfähigkeit. Einwandfreie Leitfähigkeitsmessungen an Schwefelsilber liegen bisher nicht vor, doch lassen ältere<sup>2)</sup>, durch die vorliegende Untersuchung größenordnungsmäßig bestätigte Messungen erkennen, daß die Leitfähigkeit des festen  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>S die der bestleitenden Salzschnmelzen um zwei Zehnerpotenzen übertrifft! Es errechnen sich deshalb unwahrscheinlich hohe Ionenbeweglichkeiten, selbst bei Annahme vollständiger Dissoziation.

Das Ziel vorliegender Untersuchung war, einen weiteren Beitrag zum Mechanismus dieser merkwürdigen Elektrizitätsleitung zu bringen. Es wurde daher nach einem Halleffekt gesucht und seine Temperaturabhängigkeit, sowie die der Leitfähigkeit untersucht.

Auf Grund der Tubandtschen Angaben konnte vermutet werden, daß beim teilweise metallisch leitenden  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>S ein von der Temperatur abhängiger Halleffekt vorliege, während beim  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>S mit reiner Ionenleitung ein solcher fehle. Die Ergebnisse waren bemerkenswerterweise zum Teil andere. Zum Vergleich wurden mehr beiläufig auch Messungen an Jodsilber gemacht, das sowohl in seiner regulären  $\alpha$ -Form (beständig oberhalb 144,6°) wie in seiner hexagonalen  $\beta$ -Form nach Tubandt ausschließlich Ionenleiter ist.

Sowohl bei AgJ als auch bei Ag<sub>2</sub>S wandert nach Tubandt praktisch nur das Ag-Ion.

1) C. Tubandt u. H. Reinhold, Ztschr. f. anorg. u. allgem. Chem. 160. S. 222. 1927.

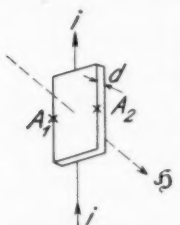
2) K. Baedeker, Ann. d. Phys. [4] 22. S. 749. 1907 (im Gegensatz zu einer von Tubandt bevorzugten, neueren Arbeit von Urasow, vgl. S. 247).

## § 2. Der Halleffekt in Halbleitern

Die Hallspannung  $P$  wird durch die Beziehung

$$(1) \quad P = R \cdot \frac{i \cdot \mu \cdot \mathfrak{H}}{d}$$

dargestellt. Hier bedeutet  $d$  die Dicke in Zentimeter einer vom Primärstrom  $i$  Ampere durchflossenen Platte;  $P$  die in einem transversalen Magnetfeld  $\mathfrak{H}$  Amp. Wdgn/cm ( $\mathfrak{H} \perp$  Platten-ebene) bestehende Potentialdifferenz in Volt zwischen zwei ohne Magnetfeld äquipotentialen Punkten  $A_1$  und  $A_2$  der Plattenränder (vgl. Fig. 1);  $\mu$  ist die absolute Permeabilität, also für das Vakuum  $1,256 \cdot 10^{-8} \frac{\text{Voltsec}}{\text{Amp.cm}}$ ;  $R$  ist die sogenannte Hallkonstante mit der Dimension  $\frac{\text{cm}^3}{\text{Amp.sec}}$ . Der Zahlenwert von



Platte für  
Halleffektmessung

Fig. 1

$R$  für verschiedene Stoffe unterscheidet sich bis zu acht Zehnerpotenzen. Es besteht aber erfahrungsgemäß für Metalle wie Halbleiter ein einfacher Zusammenhang zwischen Hallkonstante  $R$  und Leitfähigkeit  $\kappa$ . Es ist nämlich  $R \cdot \kappa$  nahezu konstant. Wenn wir von Metallen mit ausgesprochenen magnetischen Besonderheiten wie Eisen oder Wismut absehen, ist  $R \cdot \kappa$  für Metalle im Mittel 40; für  $\text{MoS}_2$  wird  $72^1)$ , für Graphit  $82^1)$ , für  $\text{CuJ}$   $12^2)$ , für  $\text{Te}$   $20^3)$  angegeben. Diese Übereinstimmung kann angesichts der um viele Zehnerpotenzen verschiedenen  $R$ -Werte befriedigen.

Eine in allen Teilen befriedigende Theorie des Halleffektes ist bisher nicht gegeben. Besondere Schwierigkeiten macht bei Annahme nur eines Leitungsträgers (Elektronen) das wechselnde Vorzeichen des Effektes.

In jüngster Zeit ist allerdings auf Grund der Sommerfeldschen<sup>4)</sup> Theorie der metallischen Leitung von Peierls<sup>5)</sup> ein Erklärungsversuch für die Verschiedenheit des Vorzeichens gegeben.

1) J. Königsberger u. G. Gottstein, Phys. Ztschr. **14**. S. 232. 1913.

2) K. Baedeker u. K. Steinberg, Ann. d. Phys. **35**. S. 1011. 1911.

3) H. Kamerlingh Onnes und B. Beckmann, Comm. Leiden Nr. 129a, c, 130c. 1912.

4) A. Sommerfeld, Ztschr. f. Phys. **47**. S. 43. 1928.

5) R. Peierls, Ztschr. f. Phys. **53**. S. 255. 1929.

Sowohl nach den klassischen Theorien [Riecke<sup>1</sup>), Drude<sup>2</sup>), Lorentz-Gans<sup>3</sup>)] als auch nach der eben erwähnten neuen, ist  $R$  umgekehrt proportional der Elektronenkonzentration.<sup>4</sup>) Die Werte in der alten und neuen Theorie unterscheiden sich lediglich um einen geringfügigen Zahlenfaktor.

Für die experimentelle Erfahrung, daß  $R \cdot \kappa$  nahezu konstant ist, geben alte und neue Theorie eine übereinstimmende Deutung. Die Leitfähigkeit soll nämlich ebenfalls proportional der Elektronenkonzentration sein. Diese Konzentration fällt deshalb bei der Produktbildung heraus. Da die Halbleiter nach der üblichen Auffassung durch geringe Elektronenkonzentration ausgezeichnet sind, haben sie hohe Hallkonstanten.

Ebenso wie bei verschiedenen Stoffen reziproker Gang von Hallkonstante und Leitfähigkeit vorhanden ist, so auch bei einem und demselben Stoff mit großer Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit, wenn etwa bei verschiedenen Temperaturen gemessen wird. Es sei beiläufig erwähnt, daß die Konstanz des Produktes  $R \cdot \kappa$  von Baedeker<sup>5</sup>) und Steinberg<sup>6</sup>) sogar an einem und demselben Stoffe bei konstanter Temperatur geprüft werden konnte, nämlich an dünnen Schichten von jodhaltigem Kupferjodür bei Veränderung der Jodkonzentration.

Das Auftreten eines Halleffektes gilt gemeinhin als Kennzeichen einer Elektronenleitung. In der Tat sind alle Versuche an Elektrolyten einen Halleffekt nachzuweisen nach sorgfältiger Vermeidung von Fehlerquellen ergebnislos verlaufen. Theoretisch ist die Frage eines Halleffektes an flüssigen

1) E. Riecke, Wied. Ann. 66. S. 545. 1898.

2) P. Drude, Ann. d. Phys. 1. S. 566 und 3. S. 369. 1900.

3) H. Lorentz, Versl. Akad. v. Wetensch. zu Amsterdam 13. S. 493. 1905; R. Gans, Ann. d. Phys. 20. S. 293. 1906.

4)  $1/R$  hat im international. Maßsystem die Dimension  $\frac{\text{Amp. sec}}{\text{cm}^3}$ ; im e. m. „absoluten“ Maßsystem die Dimension  $\text{cm}^{-5/2} \cdot \text{g}^{1/2}$ , d. h. ebenfalls Elektrizitätsmenge durch Volumen. Der Zahlenwert von  $R$  ist im „absoluten“ Maßsystem 10 mal größer als im hier benutzten internationalen.

5) K. Baedeker, Ann. d. Phys. 29. S. 581. 1909.

6) K. Steinberg, Ann. d. Phys. 35. S. 1011. 1911.

Elektrolyten verschiedentlich behandelt worden.<sup>1)</sup> Donnan kommt zum Ergebnis, daß an flüssigen Elektrolyten nur unter Anwendung sehr starker Magnetfelder (30000 Amp.Wdg./cm) und hoher Feldstärken (10<sup>4</sup> Volt/cm) ein Halleffekt nachgewiesen werden könne.

Nach der Donnanschen Rechnung ist die Hall„feldstärke“:

$$(2) \quad \frac{P_H}{z} = w \cdot Q (u_+ - u_-) \cdot \mu \cdot \mathfrak{H} \cdot \frac{P_i}{x},$$

wobei

- $\frac{P_i}{x}$  das Potentialgefälle des Primärstromes in Volt/cm,  
 $\mathfrak{H}$  das transversale Magnetfeld in Amp.Wdg./cm,  
 $w$  die Ionenwertigkeit,  
 $Q$  der bewegliche Bruchteil der Gesamtionenanzahl.  
 $u_+$  und  $u_-$  die Ionenbeweglichkeiten in cm/sec/Volt/cm bedeuten.

Im Falle einwertiger Ionen und Wanderung sämtlicher Ionen ist also  $w \cdot Q = 1$ .

Da bei festen Elektrolyten meist nur eine Ionenart wandert, liegen die Verhältnisse an sich für den Nachweis einer Hallspannung etwas günstiger, als bei den von Donnan behandelten flüssigen Elektrolyten, aber auch hier zeigt ein Überschlag, daß beobachtbare Hallspannungen nur bei unglaublich hohen Ionenbeweglichkeiten oder untunlich hohen elektrischen und magnetischen Feldstärken zu erwarten sind.

Die Verhältnisse bei „gemischter Leitung“ sind noch nie theoretisch behandelt worden und sichere Voraussagen werden sich auch wohl kaum machen lassen, ehe nicht bei rein metallischer Leitung wirkliche Klarheit über die galvanomagnetischen Erscheinungen gewonnen ist.

Macht man die, nach dem vorher gesagten, vermutlich richtige Annahme, daß nur der elektronische Stromanteil einen beobachtbaren Halleffekt liefert, so ist zu erwarten, daß die beobachteten Hallspannungen um so kleiner sind, je größer der Ionenanteil des Stromes ist.

1) F. G. Donnan, Phil. Mag. [5] 46. S. 465. 1898; Van Everdingen, Journ. d. Phys. [3] 10. S. 216. 1901; J. Larmor, Aether and Matter. S. 300. Cambridge 1900.

Könnte man die Ionen festfrieren, während die Zahl und Beweglichkeit der Elektronen unverändert bliebe, so wäre

$$P = \frac{i \cdot \mu \cdot \mathfrak{S}}{d} \cdot R,$$

wo  $i$  der Elektronenstrom ist und  $R$  die für einen entsprechend schlechten Elektronenleiter zutreffende Größe hat.

Überlagert sich nun eine Ionenleitung, so wird  $R$  erstens *scheinbar* verkleinert, da ja nur ein Bruchteil des gemessenen Gesamtstromes  $i$  für die Hallspannung wirksam ist; zweitens wird  $R$  aber auch tatsächlich herabgesetzt, weil die verbesserte innere Leitfähigkeit einen Spannungsausgleich erleichtert. Die unter Einsetzen des gesamten Primärstromes berechneten *scheinbaren* Werte der Hallkonstanten sind in dieser Mitteilung durchweg mit  $R'$  bezeichnet.

Die scheinbare Verkleinerung von  $R$  ist übrigens bei der Bildung des Produktes  $R \cdot \kappa$  bedeutungslos, da die maßgebende Leitfähigkeit im gleichen Verhältnis bei Einsetzen des Gesamtstromes zu groß gemessen wird. Dagegen kann die tatsächliche Minderung von  $R$  und auch  $R \cdot \kappa$  vorerst nicht abgeschätzt werden. Eine Temperaturabhängigkeit dieses Produktes wird man mit einer Verschiebung des Verhältnisses von Ionen- und Elektronenleitung in Beziehung setzen dürfen.

### § 3. Die Herstellung der Versuchsplatten

Die älteren Untersuchungen der Leitungsart und der Leitfähigkeit von Schwefelsilber sind deshalb zum großen Teil zu Fehlergebnissen gelangt, weil das zur Verwendung gelangende Material nicht den für solche Untersuchungen erforderlichen Reinheitsgrad besaß. Bei den vorliegenden Untersuchungen wurde von vornherein Gewicht auf größte Reinheit gelegt. Tubandt hat im einzelnen die Vorsichtsmaßregeln zur Erlangung eines reinen, einwandfreien Materials angegeben.<sup>1)</sup> Wir haben uns an diese Vorschriften gehalten.

Als Versuchsplatten kamen solche aus gepreßtem Pulver und aus geschmolzenem, grobkristallinem Material zur Verwendung, nebenbei auch dünne Schichten auf Glas. Die Her-

1) C. Tubandt, S. Eggert u. G. Schibbe, Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. 117. S. 1. 1921.

stellung des  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Pulvers, das zur Pressung und Schmelzung benutzt wurde, erfolgte in folgender Weise: In eine wäßrige  $\text{AgNO}_3$ -Lösung wurde Schwefelwasserstoff bis zur vollständigen Umwandlung eingeleitet, der Niederschlag im Glasfilter filtriert, mehrmals gewaschen, vorsichtig und gut getrocknet und schließlich in der Reibschale fein zerrieben. Zur Herstellung der *gepreßten* Platten wurde das Pulver nicht weiter bearbeitet, sondern in einer Hohlform von passender Größe mittels einer Handpresse einem Druck von etwa 3000 kg pro Quadratcentimeter ausgesetzt. Das grobkristalline Material wurde durch Schmelzung im elektrischen Ofen gewonnen. Die Erhitzung erfolgte im reinen, trockenen Stickstoffstrom, die Abkühlung im mit Phosphorpentoxyd getrockneten Schwefelwasserstoffstrom. Mit der Temperatur wurde nur einige Grad über den Schmelzpunkt ( $815^\circ \text{C}$ ) gegangen und nur so lange, daß eben Schmelzung eingetreten war. Dabei geht etwa noch im Überschuß vorhandener Schwefel nach Tubandt's Erfahrung vollständig weg. Ferner wurden an zwei Platten, an denen der Halleffekt gemessen wurde, eine Elektrolyse vorgenommen, um sie von etwaigem, analytisch nicht mehr nachweisbarem Silberüberschuß zu befreien. Die Platten aus gepreßtem Pulver brachen bei Beanspruchung auf Biegung, während die grobkristallinen bemerkenswert plastisch waren. Äußerlich sahen beide Arten ganz gleich aus. Die Dichte des grobkristallinen Materials war  $7,0 \text{ g/cm}^3$ .

Für die endgültigen Messungen wurden folgende 7 Platten benutzt:

Platte Nr.	Herkunft des $\text{Ag}_2\text{S}$	Behandlung	Plattendicke in cm
1	selbst hergestellt	gepreßt	0,094
2	"	"	0,087
3	von Schuchardt bezogen	"	0,066
4	selbst hergestellt	geschmolzen	0,101
5	"	"	0,151
6	"	"	0,163
7	von Schuchardt bezogen	"	0,145

Von den selbsthergestellten Platten wurde durch Herrn Privatdozent Dr. R. Scholder, hier, eine Analyse durchgeführt,



für deren mühevollen Ausführung ihm auch an dieser Stelle herzlich gedankt sei.

Er fand im Mittel mehrerer Bestimmungen an Stelle des theoretischen Wertes von

12,94 Proz. S und 87,06 Proz. Ag,

13,06 Proz. S und 86,89 Proz. Ag,

d. h. innerhalb der Fehlergrenzen Übereinstimmung; allenfalls besteht die Möglichkeit eines geringen Schwefelüberschusses.

#### § 4. Die Messungsgrundlagen

##### a) Halleffekt

Die Tatsache, daß wie in vielen festen Elektrolyten, so auch in  $\text{Ag}_2\text{S}$  beim Stromdurchgang sich das Metall nicht in kompakter Form an der Kathode abscheidet, sondern in Form feiner Fäden von der Kathode zur Anode wächst und dadurch im Elektrolyten einen metallischen Kurzschluß erzeugt, zwingt zur Verwendung von Wechselstrom oder Schutz elektrolyten. In dieser Untersuchung ist Wechselstrom gewählt worden. Das Verfahren, den Halleffekt mit Wechselstrom zu messen, ist grundsätzlich von Des Coudres<sup>1)</sup> angegeben.

Neben der Vermeidung von Metallbrückenbildung hat das Verfahren den weiteren Vorteil<sup>2)</sup>, daß die Hallelektroden nicht auf derselben Spannungslinie zu liegen brauchen, bzw. bei Vorhandensein einer Spannungsdifferenz zwischen den Hallelektroden keine Kompensation erforderlich ist. In unserem Falle ist dieser Umstand deswegen so besonders wertvoll, weil das zur Untersuchung gelangende Material einen verhältnismäßig hohen Widerstand besitzt. Die sonst übliche Hintereinanderschaltung von Meßplatte und Magnetfelderzeuger ist für unseren Fall nicht angängig, da die  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Platten nicht mit den für einigermaßen starke Magnetfelder erforderlichen Stromstärken belastet werden können. Magnetfelderzeuger und Platte wurden deshalb parallel geschaltet.

Für die Messungen mit Wechselstrom bildet ebenfalls die Gleichung (1) die Grundlage. Die Hallspannung  $P$  ändert ihre

1) Th. Des Coudres, Phys. Ztschr. 2. S. 586. 1901.

2) Überdies liefert das Wechselstromverfahren unmittelbar den isothermen Halleffekt, vgl. Hdb. d. Phys. XIII. S. 236.

Richtung sobald das Magnetfeld  $\mathfrak{H}$  seine Richtung ändert, ferner ändert sie ihre Richtung, sobald der Primärstrom  $i$  umkehrt. Ändert man daher *gleichzeitig* die Richtung von Primärstrom und Magnetfeld, so erhält man eine Gleichspannung bzw. einen Gleichstrom im Hallkreis. Für jeden Zeitpunkt haben wir für die Hallspannung

$$P_t = \frac{R \cdot i_t \cdot \mathfrak{H}_t}{d},$$

also

$$\bar{P} = \frac{1}{T} \int_0^T P_t dt = \frac{R}{d} \cdot \mu \cdot \frac{1}{T} \cdot \int_0^T i_t \cdot \mathfrak{H}_t \cdot dt.$$

Das Magnetfeld  $\mathfrak{H}_t$  wird vom Strom  $J_t$  erzeugt, von dem der Primärstrom  $i_t$  abzweigt ist, und zwar in einer eisenlosen Spule von  $n$  Windungen pro Zentimeter. Es ist also

$$\mathfrak{H}_t = J_t \cdot n = q \cdot i_t \cdot n,$$

wobei  $q = \frac{J}{i}$ .

Es ist demnach

$$P = R \cdot \frac{\mu \cdot n \cdot q}{d} \cdot \frac{1}{T} \int_0^T i_t^2 dt,$$

$$(3) \quad P = R \cdot \frac{\mu \cdot q \cdot n}{d} \cdot i_{\text{eff}}^2.$$

Hierbei ist vorausgesetzt, daß Primärstrom  $i_t$  und Magnetfeldstrom  $J_t$  phasengleich sind. An sich wird jedoch zwischen den beiden Stromkreisen I und II eine Phasenverschiebung bestehen.

Die Bedingung für Phasengleichheit lautet

$$\frac{L_I}{w_I} = \frac{L_{II}}{w_{II}}.$$

Man hat also das Verhältnis der Ohmschen Widerstände  $w$  gleich dem Verhältnis der Selbstinduktionen  $L$  zu machen. Zu diesem Zweck wurde in den Primärstromkreis eine änderbare Selbstinduktion gelegt. Die Selbstinduktion wurde so lange verändert, bis der durch die Hallspannung im Galvanometer hervorgerufene Ausschlag einen Höchstwert erreichte.

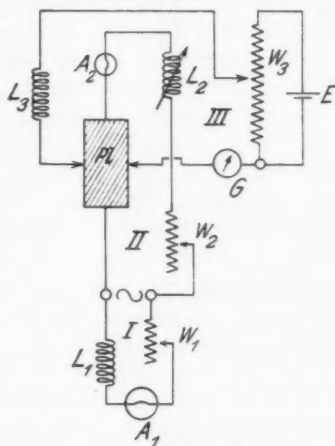
In der Fig. 2 ist die Meßanordnung schematisch dargestellt. Der Stromkreis I mit Magnetfeldspule  $L_1$ , Wechsel-

stromamperemeter  $A_1$  und Schieberwiderstand  $w_1$  ist parallel dem Stromkreis II mit Platte  $Pl$ , veränderbarer Selbstinduktion  $L_2$ , Wechselstromamperemeter  $A_2$  und Widerstand  $w_2$  gelegt. Im Hallstromkreis III liegen die große Selbstinduktion  $L_3$  und das Galvanometer  $G$ . Ein Präzisionskurbelwiderstand  $w_3$ , über den der Akkumulator  $E$  kurz geschlossen war, diente zur Messung der Spannungsempfindlichkeit des Hallkreises. Das Galvanometer  $G$  war ein astatisches Instrument von einer Normalempfindlichkeit von rund 2000 und einem Widerstand von rund 40 Ohm. Da das Instrument bei der verwandten Periodenzahl (50 Hertz) als Vibrationsinstrument wirkte und deshalb keine brauchbare Ablesung gestattet hätte, mußte in den Hallkreis die große Selbstinduktion  $L_3$  (100 Henry) gelegt werden.

Der Ofen war folgendermaßen gebaut: Ein etwa 50 cm langes, 3,5 cm weites Rohr wurde mit einer dünnen, mit Wasserglas getränkten Asbestschicht umkleidet. Diese Schicht trug die Heiz-

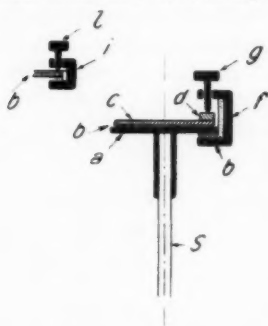
wicklung, die wieder mit einer Asbestschicht umgeben war. Eine wasserdurchflossene Kupferspirale umgab die Mitte des Ofens in einer Länge von etwa 20 cm. Das ganze, Ofen mit Kühlschlange wurde in den Hohlraum der Magnetfeldspule  $L_1$  gebracht. Die Kupferspirale schützte einerseits die Magnetfeldspule vor Erwärmung, andererseits gewährleistete sie Temperaturkonstanz über einen größeren Bereich des Ofens.

Die Temperaturmessung erfolgte mit Hilfe eines Kupferkonstantanthermoelements, das an bekannten Schmelz- und Siedepunkten geeicht war. Die Genauigkeit der Temperaturablesung betrug  $0,2^\circ \text{C}$ . Die Meßplatten wurden in einer besonderen Vorrichtung (Fig. 3) an einem langen, dünnen Stiel



Meßanordnung für Halleffekt  
(schematisch)  
Fig. 2

aus Porzellan in die Mitte des Ofens und der Spule gebracht. Das Magnetfeld der Spule wurde durch Rechnung und Induktion ermittelt. Die Einspannvorrichtung für die Platte ist aus den Figg. 3a und b ersichtlich.



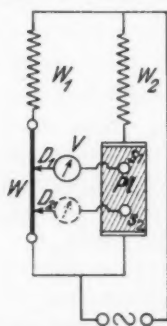
Einspannvorrichtung  
für die Meßplatte  
Fig. 3

Der Porzellanstiel  $s$  trägt die Messingplatte  $a$ , die die Größe der Meßplatte hat. Zur Isolation liegt zwischen Meßplatte  $c$  und Auflagefläche  $a$  die Glimmerscheibe  $b$ . Der Bügel  $f$  trägt die Doppelschraube  $g$ , die sowohl zur Anpressung der Silber- bzw. Platinplatte  $d$  an die Meßplatte  $c$  dient, als auch zur Stromzuführung. Der Bügel  $f$  ist auf seiner Innenseite mit Glimmer belegt. Zwei Bügel  $i$  (Fig. 3b) werden seitlich mittels der Schraube  $l$  an der Platte als

Hallelektroden festgeschraubt. Bügel  $f$  mit Schraube ist in Fig. 3a nur einmal gezeichnet. Am anderen Ende der Platte ist ein gleicher angebracht.

#### b) Widerstand

Da bei Halbleitern Übergangswiderstände, die die Meßresultate fälschen können, von großer Bedeutung sind, kam für die Messung nur ein Kompensationsverfahren in Frage.



Meßanordnung für  
den Widerstand  
Fig. 4

Selbstverständlich wird ebenfalls mit Wechselstrom gemessen. Folgende Schaltung erwies sich für die Messungen geeignet (vgl. Fig. 4): Zwei gegenüber den zu messenden große, einander gleiche Widerstände  $w_1$  und  $w_2$  wurden einander parallel gelegt. In Reihe mit dem einen Widerstand  $w_2$  etwa, war die Meßplatte  $Pl$  gelegt, mit dem anderen ein Meßdraht  $w$  von geeignet gewähltem Widerstand. Zwei platinüberzogene Schneiden  $S_1$  und  $S_2$  waren mit je einer Stelle  $D_1$  und  $D_2$  auf dem Meßdraht über ein Vibrationsinstrument  $V$  verbunden.

Als Vibrationsinstrument diente ein Saitengalvanometer mit permanentem Magneten. Als Ofen diente derselbe, der für die Halleffektmessungen benutzt wurde.

## § 5. Ausführung der Messungen

### a) Halleffekt

Die Spannung, die im Hallkreis bei Einschaltung des Magnetfeldes auftrat, wurde durch den Dauerausschlag des Nadelgalvanometers gemessen. Das Magnetfeld wurde stets kommutiert und die Hälfte des hierbei auftretenden Dauerausschlages genommen. Kurz vor und nach jeder Messung erfolgte die Messung der Spannungsempfindlichkeit des Hallkreises. Sie betrug im allgemeinen unterhalb des Umwandlungspunktes  $2 \cdot 10^{-6}$ — $5 \cdot 10^{-7}$  Volt/Skt.; oberhalb des Umwandlungspunktes  $2 \cdot 10^{-7}$ — $5 \cdot 10^{-8}$  Volt/Skt. Der Primärstrom wurde dem Widerstand der Platte entsprechend gewählt und möglichst klein gehalten, um Temperaturerhöhungen beim Stromdurchgang zu vermeiden. Wir begnügten uns mit 20—30 Skalent. Galvanometerausschlag unterhalb, und sogar mit 10—20 Skalent. oberhalb  $179^\circ$ . Unterhalb des Umwandlungspunktes genügten dazu Primärströme von 2—10 mA, oberhalb von 30—40 mA. Erschütterungen, die trotz Verwendung von Juliusaufhängung durch eine unmittelbar benachbarte Fabrik hervorgerufen wurden, zwangen dazu, die Messungen in den Abend- und Nachtstunden auszuführen. Die Ablesungen erfolgten, wenn die Temperatur des Ofens konstant war und angenommen werden konnte, daß die Meßplatte die Temperatur des Ofens hatte. Die Temperaturkonstanz war im allgemeinen in einer Stunde erreicht. Aus den angeführten Gründen erstreckten sich die Messungen an einzelnen Platten oft über mehr als eine Woche. Die in den Meßergebnissen angegebenen Werte sind Mittelwerte von jeweils mindestens 5 Ablesungen. Es wurde Wert darauf gelegt, daß zwischen den einzelnen Meßpunkten die Platte wieder auf Zimmertemperatur gebracht wurde, um sicher zu gehen, daß keine irreversiblen Veränderungen eintreten, insbesondere bei der Überschreitung des Umwandlungspunktes.

## b) Widerstand

Da das zur Verfügung stehende Vibrationsinstrument nicht sehr empfindlich war ( $10^{-5}$  Volt/Skt.), mußte mit verhältnismäßig hohen Stromstärken gemessen werden, um eine scharfe Einstellung des Brückenläufers zu erzielen. Für die Messungen unterhalb des Umwandlungspunktes genügten 1–2 mA, oberhalb des Umwandlungspunktes wurde mit 15 bis 30 mA gearbeitet. Der Wechselstromgenerator war derselbe, der für die Halleffektmessungen verwandt wurde (50 Hertz). Im allgemeinen betrug die Primärspannung 30 Volt. Zunächst wurde, wenn die Temperaturkonstanz erreicht war, die *eine* Kontaktstelle der Platte über das Vibrationsinstrument mit der entsprechenden auf dem Brückendraht verbunden und der Läufer so lange verschoben, bis der Instrumentkreis stromlos war. Die beiden anderen entsprechenden Kontaktstellen auf Platte und Brückendraht sind dabei nicht miteinander verbunden. Alsdann wurden die letzteren miteinander verbunden und ebenso wie das erstemal verfahren. Auch hier wurde die Platte zwischen den einzelnen Meßpunkten im allgemeinen auf Zimmertemperatur gebracht.

## § 6. Die Meßergebnisse und ihre Kritik

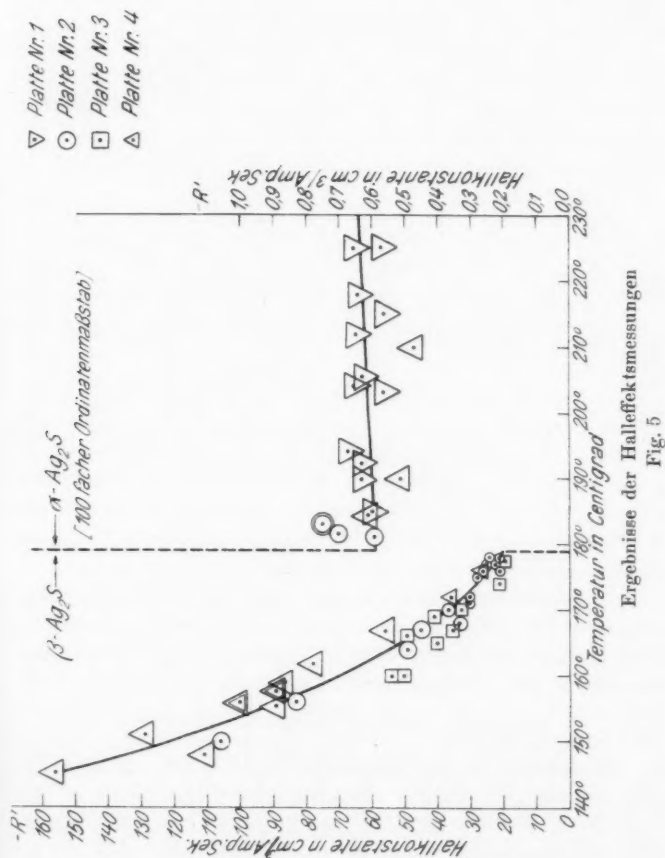
## a) Halleffekt

Die endgültigen Messungen wurden für den Halleffekt an den Platten 1–4 angestellt. Die Ergebnisse sind in der Fig. 5 eingetragen. Die Meßpunkte für alle 4 Platten streuen um die willkürlich ausgezogene Kurve. Ein sicherer Unterschied für Platten verschiedener Herkunft besteht nicht. Der Umwandlungspunkt ist durch einen Sprung der Hallkonstanten gekennzeichnet und ließ sich durch Halleffektmessungen bei  $179 \pm 1^\circ$  bestimmen.

Da an jeder Platte die einzelnen Werte völlig durcheinander, vor allem auch im Wechsel von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modifikation und unter Zwischenschaltung von Abkühlung zur Zimmertemperatur gemessen sind, halten wir die Reproduzierbarkeit für bemerkenswert gut.

Die Streuung der Meßpunkte an ein- und derselben Platte sind durch verschiedene Umstände bedingt; im wesentlichen

dürfte es sich um Temperaturschwankungen und -ungenauigkeiten der Temperatur- und Galvanometerablesungen handeln. Wir schätzen die Schwankungen der Temperatur während einer



für eine Halleffektmessung ausreichenden Zeit auf  $\pm 0,5^\circ$ , die Fehler in der Temperaturbestimmung selbst auf etwa  $\pm 0,25^\circ$ : bei der starken Temperaturabhängigkeit der Hallkonstanten des  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>S dürfte die Streuung vor allem hier-

durch verursacht sein. Beim  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>S dagegen dürften die Galvanometerablesungen mehr ins Gewicht fallen, da die Schwankungen des Galvanometer-Nullpunktes infolge Erschütterungen und wechselnder Thermokräfte fast von gleicher Größenordnung waren wie die Halleffektsausschläge.

Die Messungen zeigen, daß die Hallkonstante  $R'$  in der  $\beta$ -Modifikation von rund  $-50 \text{ cm}^3/\text{Amp. sec}$  bei  $145^\circ$  auf rund  $-20 \text{ cm}^3/\text{Amp. sec}$  bei  $178^\circ$  abnimmt, bei der Umwandlung sprunghaft auf rund  $1/35$  des letztgenannten Wertes sinkt und in der  $\alpha$ -Modifikation ziemlich konstant (es wurde nur bis  $225^\circ$  gemessen) den Wert  $-0,6 \text{ cm}^3/\text{Amp. sec}$  besitzt.

Es ist völlig sicher, daß auch in der  $\alpha$ -Modifikation ein normaler Halleffekt erhalten bleibt. In beiden Modifikationen liegt er im Sinne einer Elektronenablenkung;  $R'$  ist negativ.

Zur Sicherung der Ergebnisse wurden im Hinblick auf Tubandt's Warnungen vor Silberfäden drei ergänzende Versuche gemacht:

1. Wurde eine weitere Platte (Nr. 8), durch die noch kein Strom geflossen war, mit reinen AgJ-Elektroden beiderseits versehen, auf eine Temperatur oberhalb des Umwandlungspunktes erhitzt und unmittelbar nach Einschaltung des Primärstromes (ebenfalls Wechselstrom von 50 Hertz) gemessen. Die Hallkonstante hatte die gleiche Größe, wie an den anderen Platten ohne Verwendung von Schutzelektroden.

2. An den Platten Nr. 2 (gepreßtes Pulver) und Nr. 4 (kristallin) wurde nachträglich eine Gleichstromelektrolyse oberhalb des Umwandlungspunktes vorgenommen. Die Elektrodenanordnung war dabei folgende:

Ag-Anode— $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>S— $\alpha$ -AgJ—Pt-Kathode.

Innerhalb der erzielten Meßgenauigkeit von 1 Proz. erwies sich bei der Elektrolyse das Faradaysche Gesetz erfüllt. Die Pt-Kathode nebst AgJ hatten bspw. um 20 mg zugenommen, während die Ag-Anode um 20 mg verloren hatte; das Gewicht des Ag<sub>2</sub>S hatte sich nicht geändert.

Nach Vornahme der Elektrolyse wurde an beiden Platten erneut der Halleffekt gemessen. Die Werte sind in Fig. 5 mit doppelter Rahmung eingetragen; sie stimmen innerhalb der Meßgenauigkeit mit den vor der Elektrolyse erhaltenen überein.



3. Eine Platte aus gepreßtem Pulver (Nr. 2) wurde nach Beendigung der Wechselstrommessungen *absichtlich* einem Gleichstrom unterhalb  $179^{\circ}$  ohne Schutzelektroden ausgesetzt. Der Widerstand sank dabei auf rund  $\frac{1}{5}$  seines ursprünglichen Wertes. Diese Platte zeigte nachträglich einen Halleffekt bei  $170^{\circ}$ , der auch nur rund  $\frac{1}{5}$  seines vorherigen Wertes hatte. Oberhalb des Umwandlungspunktes konnte überhaupt kein Halleffekt mehr nachgewiesen werden. Diese Feststellung zeigt, daß unter keinen Umständen der beobachtete Halleffekt auf Silberbeimengungen zurückgeführt werden kann; überdies hat Silber eine besonders kleine Hallkonstante.

Auch an einer dünnen  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Schicht wurden oberhalb des Umwandlungspunktes einige Messungen angestellt; unterhalb des Umwandlungspunktes waren die erreichbaren Primärströme zu klein. Die Messungen beschränken sich darauf, einen Halleffekt und seine Konstanz im Bereich von  $180\text{--}225^{\circ}$  nachzuweisen. Auf Absolutmessungen wurde verzichtet, da es zweifelhaft erscheint, ob die durch Einwirkung von  $\text{H}_2\text{S}$  auf eine chemisch niedergeschlagene Ag-Schicht gebildete  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Schicht allen Anforderungen an Reinheit genügt.

#### b) Leitfähigkeit

Die endgültigen Widerstandsmessungen wurden an den Platten 5, 6 und 7 ausgeführt; die Ergebnisse sind in Fig. 6 eingetragen. Der Widerstand sinkt in der  $\beta$ -Modifikation mit steigender Temperatur erheblich, jedoch etwas langsamer als die Hallkonstante. Die Umwandlung  $\beta \rightleftharpoons \alpha$  ist durch einen riesigen Sprung der Leitfähigkeit ausgezeichnet: Das  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  hat am Umwandlungspunkt eine rund 310 mal größere Leitfähigkeit als das  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{S}$ . Durch Widerstandsmessungen ließ sich der Umwandlungspunkt noch schärfer als durch Halleffektmessungen festlegen, nämlich auf  $\pm 0,3^{\circ}$ . In  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  nimmt der Widerstand mit weiterer Temperatursteigerung wieder langsam zu; merkwürdigerweise ziemlich genau proportional der absoluten Temperatur!

Während Platten 6 und 7 als  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  gut übereinstimmende Leitfähigkeit zeigten, war sie bei Platte 5 etwa 10 Proz. größer. Wir vermuten den Grund dafür darin, daß Platte 5 aus

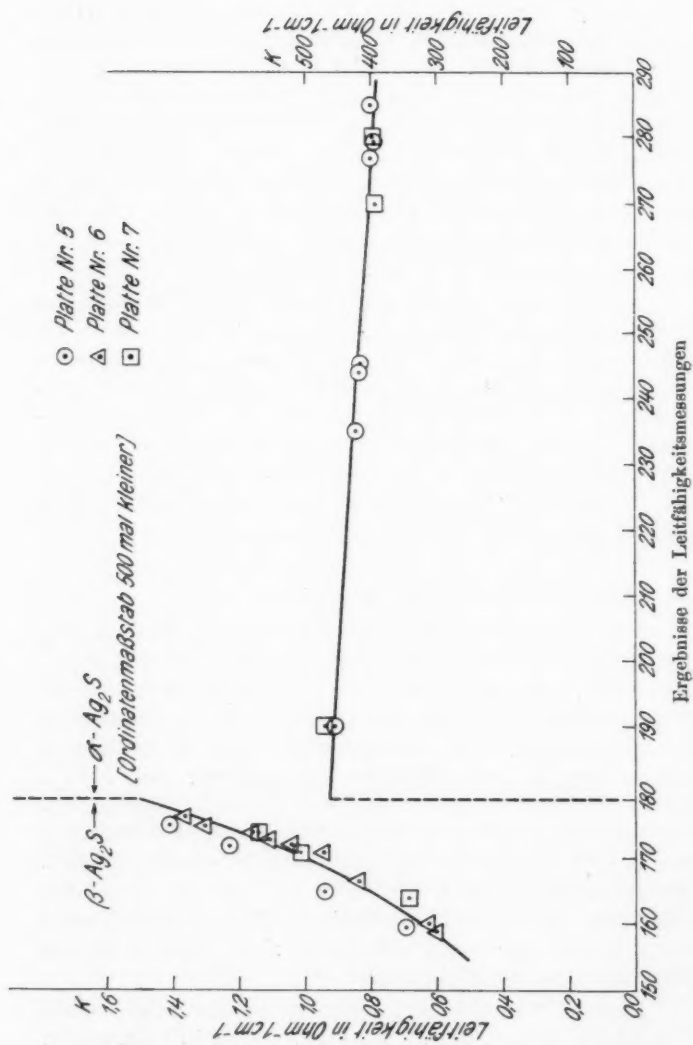


Fig. 6

größeren Kristallen bestand; falls diese Vermutung zutrifft, wäre bei  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{S}$ -Einkristallen eine noch höhere Leitfähigkeit zu erwarten. Für  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  bestanden keine sicheren Leitfähigkeitsverschiedenheiten für die verschiedenen Proben.

Wir betrachten als wesentlich, daß trotz mehrfachem Erhitzen über den Umwandlungspunkt und Abkühlen auf Zimmertemperatur und trotz stundenlanger Belastung mit etwa 20 mA Wechselstrom niemals irreversible Änderungen der Leitfähigkeit beobachtet wurden. Stets stimmten die Werte bei Wiederholung innerhalb der Fehlergrenzen mit den vorher erhaltenen überein.

Die von uns gefundenen hohen Leitfähigkeitswerte haben demnach auf keinen Fall ihren Grund in der Bildung von Silberfäden. Daß sie mit einem winzigen Schwefelüberschuß, wie er mit der Analyse (vgl. S. 237) verträglich ist, zusammenhängen soll, ist unwahrscheinlich und änderte überdies nichts an ihrer Merkwürdigkeit.

Man muß bedenken, daß selbst bei geschmolzenen Salzen noch nie Leitfähigkeiten über  $5 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  beobachtet sind, während wir hier dem Wert  $500 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  nahe kommen. Unser Wert stimmt einigermaßen mit dem von Baedeker<sup>1)</sup> an dünnen  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Schichten auf Glas (60  $\mu$  dick) erhaltenen überein; Baedeker findet am Umwandlungspunkt für  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{S}$   $550$ — $625 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ; da solche dünne Schichten vermutlich nicht so einwandfrei sind, wie unsere kristallinen Platten, halten wir unsere Werte für zuverlässiger.

Später hat Urasow<sup>2)</sup> an erstarrter Schmelze von  $\text{Ag}_2\text{S}$  sowohl oberhalb wie unterhalb des Umwandlungspunktes die Leitfähigkeit gemessen. Er findet am Umwandlungspunkt nur einen Sprung 1:10 und viel kleinere Leitfähigkeitswerte für  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  als wir. Da seine Messungen neuerdings als zuverlässig angesehen und benutzt worden sind, müssen wir darauf hinweisen, daß sie offenbar durch verschiedene Fehlerquellen beeinträchtigt sind. Wir denken dabei weniger an den geringfügigen Silberüberschuß in seinem Material, als an un-

1) K. Baediker, Ann. d. Phys. 22. S. 749. 1907.

2) G. Urasow, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 51. S. 311. 1919.

genaue Temperaturbestimmung, Temperaturungleichmäßigkeiten und unzuverlässiges Meßverfahren. Erstere ergibt sich aus seiner Bestimmung des Umwandlungspunktes bei  $175^{\circ}$ ; die Ungleichmäßigkeit schließen wir daraus, daß an Stelle einer sprunghaften Leitfähigkeitsänderung eine allmähliche beobachtet wird; auch oberhalb der Umwandlungstemperatur findet Urasow noch erhebliche Steigerung der Leitfähigkeit; schließlich halten wir es nicht für möglich mit gewöhnlicher Wheatstonescher Brücke und Telephon derart kleine Widerstände hinreichend genau zu messen. Wenn wir unsere Leitfähigkeitswerte zugrunde legen, wäre nämlich der wahre Widerstand des Urasowschen Präparates oberhalb  $179^{\circ}$  auf rund 0,1 Ohm zu schätzen.

#### § 7. Ergänzende Messungen an $\alpha$ -AgJ

Die Halleffektmessungen an  $\alpha$ -AgJ führten, wie gleich bemerkt sei, zu keiner Feststellung eines Halleffekts. Zunächst wurde mit der für die  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Messungen erbauten Anordnung gemessen und zwar kamen sowohl gepreßte Pulver als auch geschmolzenes Material zur Verwendung. Bei diesen Messungen ergab sich, daß eine etwaige Hallkonstante  $R'$  sicher kleiner als 10 bei  $150^{\circ}$  ist. Eine niedrigere Grenze für  $R'$  ließ sich mit dieser Anordnung nicht erreichen. Es wurden dann die Messungen auf dünne AgJ-Schichten auf Glas ausgedehnt. Die Schichten wurden durch chemisches Versilbern der Glasoberfläche und nachträgliches Jodieren erhalten. Die Messungen erfolgten mit Gleichstrom und AgJ-Schutzelektroden<sup>1)</sup> (aus gepreßtem Pulver) unter Anwendung eines Elektromagneten. Die Feldstärke betrug etwa 3000 Amp. Wdg./cm; ein Hartmann & Braun Drehspulinstrument von etwa  $10^{-11}$  Amp./Skt. Empfindlichkeit bei 100000 Ohm äußerem Widerstand diente als Meßinstrument. Auch mit dieser Anordnung konnte kein Effekt festgestellt werden.  $R'$  ergab sich dadurch sicher kleiner als  $0,03 \text{ cm}^3/\text{Amp. sec}$  bei etwa  $160^{\circ}$ . Anschließend an die Hall-

1) Auffallend war uns, daß dünne AgJ-Schichten oberhalb des Umwandlungspunktes ( $144,6^{\circ}$ ) ebenfalls Metallbrückenbildung zeigen. Ob mangelnde Reinheit oder die Feinheit der Schicht daran Schuld hat, sei dahingestellt.

effektmessungen wurden Widerstandsmessungen an dünnen  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Schichten auf Glas vorgenommen. Wir maßen  $1,10 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bei  $163,5^\circ$ ,  $1,19$  bei  $190^\circ$ ,  $1,23$  bei  $203,5^\circ$ . Diese Werte für die Leitfähigkeit liegen etwa 30 Proz. unterhalb der Tubandt'schen Werte, die an kompaktem Material gemessen sind.<sup>1)</sup> Dies ist wohl einfach auf die lockere Struktur der dünnen Schichten zurückzuführen; wir messen daher auch diesen Widerstandswerten keine besondere Bedeutung zu. Bemerkenswert erscheint uns aber, daß hier umgekehrt wie beim  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  mit steigender Temperatur die Leitfähigkeit weiter anwächst.

### § 8. Schlußfolgerungen

Die Ergebnisse der Halleffekts- und Leitfähigkeitsmessungen an  $\text{Ag}_2\text{S}$  lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

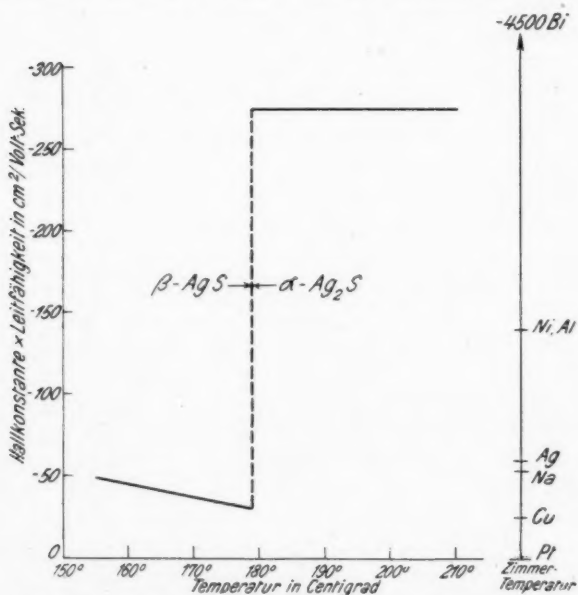
Die Temperaturabhängigkeit von Hallkonstante und Leitfähigkeit ist nahezu entgegengesetzt, so daß das Produkt beider leidlich konstant ist; in der  $\alpha$ -Modifikation ist es jedoch rund 7 mal größer als in der  $\beta$ -Modifikation, eine Abnahme des Produktes  $R' \cdot \kappa$  mit steigender Temperatur in der  $\beta$ -Modifikation mag mit der Änderung des Verhältnisses von Ionen- und Elektronenleitung zusammenhängen. Hallkonstante und Leitfähigkeit ändern sich am Umwandlungspunkt sprunghaft. Die absolute Größe der Hallkonstante ist weitgehend unabhängig davon, ob das  $\text{Ag}_2\text{S}$  fein- oder grobkristallin ist; die Leitfähigkeit scheint bei grobkristallinem  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  etwas besser zu sein, als bei feinkristallinem. Die Hallkonstante ist negativ, d. h. sie entspricht der Ablenkung *negativer* Träger.

Der Wert der Hallkonstante entspricht unter der Berücksichtigung der Leitfähigkeit dem an einwandfrei metallischen Leitern gemessenen. Dies ist aus Fig. 7 ersichtlich, in der die Produkte aus Hallkonstante und Leitfähigkeit für  $\text{Ag}_2\text{S}$  in Abhängigkeit von der Temperatur und zum Vergleich einige entsprechende Werte<sup>2)</sup> für Metalle mit gleichfalls negativer Hallkonstante eingetragen sind. Den beiden Geraden für  $\text{Ag}_2\text{S}$  liegen die in Figg. 5 und 6 ausgezogenen Kurven zugrunde;

1) C. Tubandt u. E. Lorenz, Ztschr. f. phys. Chem. 87. S. 513. 1914.

2) Entnommen bzw. berechnet nach K. Siebel, Die Elektrizität in Metallen, Heft 62 der Smmlg. Vieweg, 1922.

die Meßgenauigkeit reicht natürlich keineswegs aus, um zu entscheiden, ob wirklich im Fall des  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  genaue Temperaturunabhängigkeit und im Fall des  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  genau lineare Abhängigkeit besteht, wie sie durch die mehr oder weniger willkürliche Führung der ausgezogenen Kurven in Figg. 5 und 6 erzielt worden ist. Nach Größe und Art des Halleffekts



Temperaturabhängigkeit des Produktes aus Hallkonstante und Leitfähigkeit

Fig. 7

würde man unbedingt auf Elektronenleitung in beiden Formen des  $\text{Ag}_2\text{S}$  schließen. Dieser Schluß wird bestärkt durch das Fehlen eines Halleffektes im  $\alpha$ -Jodsilber. Hier ist  $R' \cdot \kappa$ , wenn überhaupt ein Halleffekt vorliegen sollte, jedenfalls kleiner als  $0,03$ , also um mindestens 3 Zehnerpotenzen kleiner als in allen sonst beobachteten Fällen!

Wollte man den Halleffekt im Sinne der Donnanschen Theorie auf Ionenwanderung zurückführen, so stünde man

erstens vor der Schwierigkeit des falschen Vorzeichens: Nach Tubandt wandern nur die positiven Ag-Ionen, das Vorzeichen der Hallkonstante verlangt negative Ladungsträger; zweitens errechnete sich aus Gleichung (2) eine Ionenbeweglichkeit von  $u \sim 10^3 \text{ cm/sec|Volt/cm}$ , die die sonst bekannten Ionenbeweglichkeiten um 6 Zehnerpotenzen übertrifft. Auf dem Boden der Donnanschen Theorie lassen sich also die Versuchsergebnisse keinesfalls deuten.

Wenn wir uns somit gezwungen sehen, Elektronenleitung auch im Fall des  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  anzunehmen, so bedeutet das noch keinen unbedingten Widerspruch zu den Ergebnissen von Tubandt und seinen Mitarbeitern. Nehmen wir beispielsweise an, daß die Elektronenleitung in beiden Modifikationen den gleichen Wert hat und der Leitfähigkeitszuwachs nur dem Ionenteil der Leitung zuzuschreiben ist, so würde in der regulären Form nur noch etwa  $1\text{‰}$  des Stromes von Elektronen getragen sein. Ein solch kleiner Bruchteil mag immerhin in die Fehlergrenzen der Überführungsmessungen fallen. Bei diesen handelt es sich um die Bestimmung einer sehr kleinen Differenz mit allen Unsicherheiten einer Differenzbestimmung, während unser Meßverfahren die Elektronenleitung unmittelbar nachzuweisen scheint. Eine Deutung unserer Messungen durch Unreinheit des Materials müssen wir aus den oben angegebenen Gründen ablehnen.

Wenn sich dieser Widerspruch zwischen Tubandt und uns vielleicht auch in der angegebenen Weise behebt, so ist damit doch das Rätsel der Elektrizitätsleitung im Schwefelsilber keineswegs gelöst. Unter Zugrundelegung unserer Leitfähigkeitswerte und der sicher noch zu günstigen Annahme, daß alle Ag-Ionen wandern, errechnet sich nämlich eine Ionenbeweglichkeit für das  $\text{Ag}^+\text{-Ion}$  von  $0,085 \text{ cm/sec|Volt/cm}$ .

Diese Zahl wird noch entsprechend größer, wenn nur ein Bruchteil der Ag-Ionen wandert. Da selbst das Wasserstoffion in wäbriger Lösung nur eine Beweglichkeit von 0,003 besitzt, erscheint uns diese rechnungsmäßige Riesenbeweglichkeit des Ag-Ions im festen  $\text{Ag}_2\text{S}$  als ein deutlicher Hinweis dafür, daß nicht der gewöhnliche Mechanismus einer Ionenleitung vorliegt.

Auf diese Fragen werden weitere Mitteilungen des Erlanger Institutes eingehen.

Hrn. Professor Dr. B. Gudden bin ich für die Anregung zu dieser Untersuchung und seine dauernde Hilfe in Rat und Tat bei der Durchführung verpflichtet.

Der Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaft und ihrem Elektrophysikausschuß haben wir für die Gewährung von Mitteln zur Durchführung herzlich zu danken.

(Eingegangen 12. August 1929)

---



## ***Einfluß der Entgasung der Kathode auf den Kathodenfall Von Gustav Barth***

Mit 6 Figuren

### **Einleitung**

Zwischen der Größe des normalen Kathodenfalles und der lichtelektrischen Empfindlichkeit des Kathodenmetalles besteht ein Zusammenhang<sup>1)</sup>: Je größer der normale Kathodenfall ist, desto kleiner ist die lichtelektrische Empfindlichkeit. Da diese von der Gasbeladung des Metalles abhängt<sup>2)</sup>, ist auch ein Einfluß des Gases, das im Kathodenmetall gelöst ist, auf den Kathodenfall zu warten. Gestützt wird diese Vermutung durch die Beobachtungen Janitzkys über Sperrerscheinungen in Ionenröhren.<sup>3)</sup> Er fand, daß eine Elektrode mit zunehmender Entgasung die Fähigkeit verliert, in einer Gasentladung als Kathode dienen zu können. Dieses Verhalten wird sich wahrscheinlich auch in einer Änderung des Kathodenfalles äußern. Vorliegende Arbeit macht es sich zur Aufgabe, den Einfluß der Entgasung der Kathode auf den Kathodenfall zu untersuchen.

### **Versuchsanordnung**

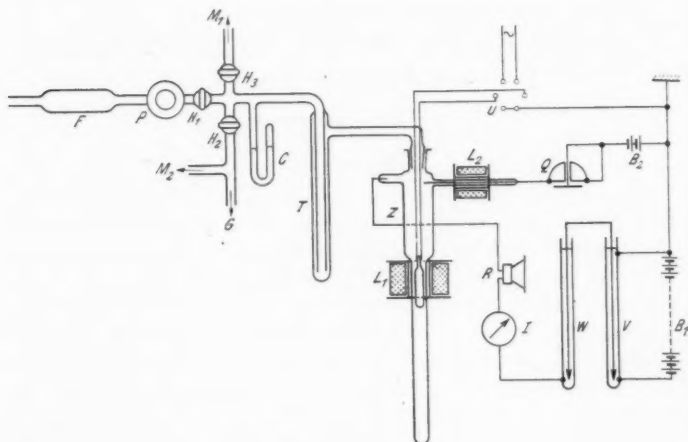
Das Entladungsrohr  $Z$  (Fig. 1) ist über die Ausfriertasche  $T$  und den Hahn  $H_1$  an eine Hochvakuumpumpe aus Stahl  $P$  angeschlossen, die über ein Trockenrohr  $F$ , gefüllt mit Phosphor-pentoxyd, mit dem übrigen Teil einer Vakuumanordnung verbunden ist. Das Entladungsrohr steht über den Hahn  $H_2$  in Verbindung mit zwei großen Glasballons  $G$ , die als Gasbehälter

1) Erstmalig von H. Dember, Ann. d. Phys. 20. S. 379. 1906 an einer Alkalielektrode in Edelgasen nachgewiesen.

2) W. Hallwachs, „Die Lichtelektrizität“ in Handbuch der Radiologie Bd. III b und Zusammenfassung von G. Wiedmann, Jahrb. d. Radioakt. 19. S. 112. 1922.

3) A. Janitzky, Zeitschr. f. Phys. 35. S. 27. 1926.

dienen. Zur Druckmessung werden zwei Mac Leod verwendet,  $M_1$ , mit der Zelle durch den Hahn  $H_3$  verbunden, zur Messung tiefer Drucke ( $10^{-5}$  mm Hg) und  $M_2$ , verbunden mit dem Gasbehälter, zur Messung höherer Drucke ( $10^{-3}$  bis 2 mm Hg). Manometer  $C$  dient zu Kontrollen.



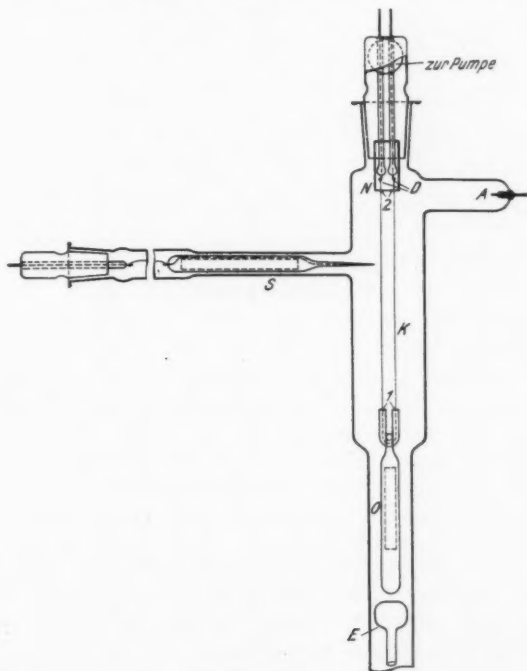
Versuchsanordnung

Fig. 1

Die Größenverhältnisse des Gasentladungsrohres  $Z$  gibt die Fig. 2 wieder. Das Hauptrohr hat eine lichte Weite von 88 mm. Nach unten geht es in einen verjüngten Teil über, der in flüssige Luft getaucht wird. Die Kathode  $K$  ist ein U-förmig gebogener Draht und hängt an zwei kurzen eingeschmolzenen Platinzuführungen  $D$ . Die Glashülsen der Zuführungen sind selbst wieder von einem kurzen Glasrohr  $N$  umgeben, das verhindert, daß das negative Glimmlicht auch an den Zuführungen ansetzt. Die Schleife der Kathode steckt in einem Glasrohr, an dem ein in Glas eingeschmolzenes Eisengewicht  $O$  hängt, das die Kathode spannt. Sie kann durch einen Quecksilberschalter  $U$  Fig. 1 entweder geerdet, oder über einen Transformator an ein Wechselstromnetz gelegt und so geglüht werden. Während des Glühens wird das spannende Eisengewicht durch das Magnetfeld der Spule  $L_1$  schwebend gehalten, um ein

Zerreißen der Kathode zu vermeiden. Tritt ein Zerreißen oder Durchbrennen bei ausgeschalteter Spule ein, so verhindert der Glaskörper *E*, daß das fallende Gewicht die Zelle durchschlägt.

Anode *A* ist ein eingeschmolzener Platindraht. Sie ist über den Lautsprecher *R* (Fig. 1), den Strommesser *I* (Milli-Voltmeter



Entladungsrohr

Fig. 2

mit Nebenschluß) und den Vorschaltwiderstand *W* (Jodkadmium in Amylalkohol) mit einem Potentiometer *V* (Jodkadmium in Amylalkohol) verbunden, an dem die Pole einer Akkumulatorenbatterie *B*<sub>1</sub> von 1300 Volt Spannung liegen. Der negative Pol ist geerdet.

Die Messung des Kathodengefälles erfolgt mit Hilfe der Sonde *S*. Sie ist ein 0,05 mm dicker Platindraht, eingeschmolzen

in ein Glasrohr, das in eine feine Spitze von 0,4 mm Durchmesser ausläuft. Das eine Ende des Sondendrahtes ragt aus der Glasspitze 0,1 bis 0,2 mm weit heraus, das andere Ende führt über einen Schliff aus dem Entladungsrohr. In dem Glasrohr befindet sich ein Eisenkern, der mit Hilfe einer stromdurchflossenen Spule  $L_2$  eine Bewegung der Sonde ermöglicht.

Zur Messung der Sondenspannung diente ein Quadrantenelektrometer  $Q$  von Hallwachs in Doppelschaltung. Die Sonde lag an dem einen Quadrantenpaar, das andere Quadrantenpaar und die Nadel waren entweder geerdet, oder, um Spannungsdifferenzen über 450 Volt messen zu können, mit dem positiven Pol einer Batterie  $B_2$  von 100—200 Volt verbunden, deren negativer Pol an Erde lag. Bei Messung von Spannungen zwischen 350 und 450 Volt betrug die mittlere Empfindlichkeit 0,26 Volt pro Skt.

#### Versuchsausführung

Als Gas für die Messungen wurde sorgfältig getrocknete atmosphärische Luft verwendet. Zur Trocknung diente hauptsächlich flüssige Luft. Die Ausfrier tasche blieb monatelang ununterbrochen in flüssige Luft getaucht, die Zelle selbst immer während einer Versuchsreihe. Vor der Verwendung des Entladungsrohres wurde seine Oberfläche durch heiße Chromsäure entfettet und darauf durch stundenlanges Kochen in destilliertem Wasser von der hygroskopischen Alkalischiicht befreit, um die Wasserhaut zu beseitigen. Nach den Untersuchungen von Schaufelberger<sup>1)</sup> ist die Oberfläche einer so behandelten Glaszelle ebensowenig hygroskopisch wie die einer Quarzzelle.

Der Gang einer Versuchsreihe war der folgende: Entladungsrohr und Gasbehälter werden so weit wie möglich ausgepumpt und darauf mit trockener Luft von 1—2 mm Hg-Druck gefüllt. Sie bleiben dann sich selbst überlassen, immer verbunden mit der Ausfrier tasche, die in flüssige Luft taucht. Hahn  $H_2$  ist geöffnet, Hahn  $H_3$  geschlossen. Nach 1—2 Tagen wird auch die Zelle in flüssige Luft getaucht, und nach weiteren 24 Std. beginnen die Messungen. Zur Bestimmung des Gasdruckes dienen dabei MacLeod  $M_2$  und das Manometer.

Zuerst wird der Kathodenfall der neuen, noch nicht vorbehandelten Kathode gemessen. Um sie darauf zu entgasen,

1) A. Schaufelberger, Ann. d. Phys. **73**. S. 21. 1924.

wird Hahn  $H_2$  geschlossen und durch Öffnen von Hahn  $H_1$ , die Zelle mit der Hochvakuumpumpe verbunden. Durch den Umschalter  $U$  kann nun die Kathode, die während der Messung des Kathodenfalles an Erde liegt, über einen Transformator mit einem Wechselstromnetz verbunden und bei einem Druck von  $10^{-5}$  mm Hg geglüht werden. Während des Glühens steht Mac Leod  $M_1$  zur Messung tiefer Drucke durch den geöffneten Hahn  $H_3$  mit der Zelle in Verbindung. Das Glühen erfolgt intermittierend. Eine Uhr schaltet über ein Relais den Glühstrom in jeder Minute 10–20 Sek. ein. Die Dauer eines Stromstoßes richtet sich nach der verwendeten Kathode und wird immer so geregelt, daß die Kathode in ihrer ganzen Länge möglichst gleichmäßig glüht.

Nach dem Entgasen wird wieder der Kathodenfall gemessen. Um dazu das Entladungsrohr mit derselben Luft zu füllen, die schon bei der vorhergehenden Messung Verwendung fand, werden die Hähne  $H_1$  und  $H_3$  geschlossen, und durch Öffnen von Hahn  $H_2$  verteilt sich die Luft des Gasbehälters auf Gasbehälter und Entladungsrohr. Der neue Druck erreicht also nicht ganz die Höhe des Druckes der vorhergehenden Messung; der Unterschied ist aber gering, denn das Volumen der beiden Glasballons und des Mac Leod  $M_2$  beträgt 35,4 Liter, das der Zelle, Ausfrierflasche und Rohrleitungen bis zu den Hähnen weniger als 0,9 Liter. Mac Leod  $M_1$  braucht dabei nicht mit berücksichtigt zu werden, da er vor jeder Füllung des Entladungsrohres durch Hahn  $H_3$  abgeschlossen und nicht mitgefüllt wird. Die Verminderung des Gasdruckes beträgt also ungefähr 2,5 Proz. Um nach wiederholtem Nachfüllen der Zelle aus dem Gasbehälter die Abweichungen vom Anfangsdruck nicht zu hoch zu bekommen, wird nach mehreren Messungen wieder etwas neue Luft eingelassen und so auf den Anfangswert korrigiert.

Auf die Messung des Kathodengefälles folgt nun wieder ein Auspumpen der Zelle und Glühen der Kathode, darauf wieder Füllen des Entladungsrohres und Bestimmung des Kathodenfalles.

Als Kathodenfall wird hier die durch Warburg<sup>1)</sup> definierte Größe bezeichnet, also Potentialdifferenz eines Punktes der Grenze negatives Glimmlicht–Faraday'scher Dunkel-

1) E. Warburg, Wied. Ann. 31. S. 545. 1887; 40. S. 1. 1890.

raum einerseits, Kathode andererseits. Schaufelberger (a. a. O.), der in seiner Arbeit auch diese Definition benutzt, hat gezeigt, daß Sondenmessungen<sup>1)</sup> im Glimmlicht unsicher sind und von der Form der Sonde abhängen. Auch nach der Vorstellung, die man von dem Mechanismus der Glimmentladung hat, ist die Grenze Faradayscher Dunkelraum-Glimmlicht mit ihren kleinen Elektronen- und Ionengeschwindigkeiten, der Grenze Hittorfscher Dunkelraum-Glimmlicht vorzuziehen.<sup>2) 3)</sup> Bei den hier angestellten Messungen war die Rückkehr zur Warburgschen Definition notwendig, weil die Sonde schon nach kurzer Zeit der Verwendung bei Kupfer einen Spannungsabfall im Glimmlicht von nur 1—3 Volt anzeigte. Eine Messung des Kathodengefälles nach der Definition von Stark<sup>4)</sup> oder Gehlhoff<sup>5)</sup> hätte bei Kupfer also einen Wert ergeben, der um wenigstens 20—30 Volt zu hoch sein muß. Die Grenze Faradayscher Dunkelraum-Glimmlicht war für das Auge sehr deutlich, bei manchen Messungen deutlicher als die Grenze zwischen Glimmlicht und dem sehr hellen Hittorfschen Dunkelraum, die Einstellung der Sonde auf das Ende des Glimmlichtes infolge des größeren Abstandes des Aufpunktes von der Kathode daher genauer möglich, als die Einstellung auf den Beginn des Glimmlichtes.

Die Messungen wurden an einer Kathode ausgeführt, die infolge der Schleife für die Entladung aus zwei parallelen Drähten besteht. Günther-Schulze<sup>6)</sup> hat Untersuchungen über die Stromdichte an Kathoden mit einspringendem Winkel ausgeführt und gefunden, daß sich die Schenkel der Kathode, bei Luft als Füllgas, bis auf die zweifache Dunkelraumdicke einander nähern können, ohne daß die Stromdichte ihren normalen Wert ändert. Hier betrug der Abstand der beiden Kathodenteile die vierfache Dunkelraumdicke, es sind daher wohl auch die Messungen des Kathodenfalles an dieser Kathode einwandfrei, zumal sich die Sonde immer auf der Außenseite des Schenkels

1) Messung mit Potentialsonden, die aus einem Metalldraht bestehen, der in Glas eingeschmolzen ist.

2) Vgl. dazu Seeliger, Einführung in die Physik der Gasentladungen S. 208. 1927

3) Auch Kossel, Jahrb. d. Radioakt. 18. S. 326. 1921.

4) J. Stark, Die Elektrizität in Gasen S. 196. 1902.

5) G. Gehlhoff, Ann. d. Phys. 24. S. 553. 1907.

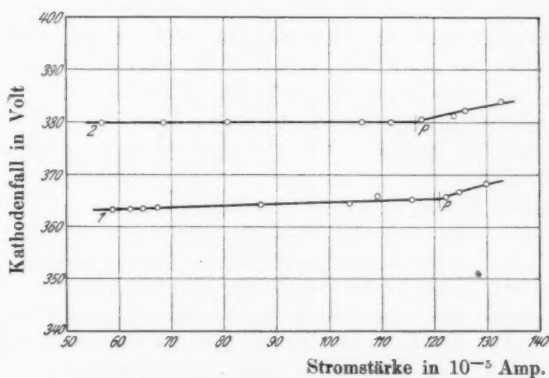
6) A. Günther-Schulze, Zeitschr. f. Phys. 19. S. 313. 1923.

befand, die nach den Günther-Schulzeschen Beobachtungen immer normale Stromdichte aufweist, auch wenn die Dichte an der Innenseite infolge zu großer Nähe des anderen Schenkels auf den mehrfachen Betrag des normalen Wertes gestiegen ist.

### Versuchsergebnisse

#### a) Kupfer

In den folgenden Figuren sind als Abszissen die Stromstärken im Entladungsrohr in  $10^{-5}$  Amp., als Ordinaten die Kathodenfallwerte aufgetragen. Die Kurve 1 der Fig. 3 gibt



Kathodenmetall: Kupfer, Druck: 1,1 mm Hg

Fig. 3

das Ergebnis der Messung an einer neuen mit Alkohol gut gereinigten Kupferkathode wieder. Mit großen Stromstärken beginnend, gehört der rechte abfallende Teil der Kurve<sup>1)</sup> bis zum Punkt P dem anomalen Fall an. Beide Teile der Kathode sind vollständig mit Glimmlicht bedeckt, von den Punkten 1 (Fig. 2) an, bei denen die Kathode aus dem die Schleife umhüllenden Glasrohr austritt, bis zu den Punkten 2, die etwas unterhalb der Befestigungen der Kathode an den Platinzuführungen liegen und durch den unteren Rand des Glasrohres N bestimmt sind. Bei einer Stromstärke, die dem Punkt P

1) Das für diese Kurve gesagte gilt, bis auf besonders bemerkte Ausnahmen, auch für alle weiteren Kurven.

auf der Kurve entspricht, löst sich das Glimmlicht an den Punkten 1 ab und zieht sich mit kleiner werdender Stromstärke gegen die Punkte 2 hin zusammen, gleichmäßig auf beiden Kathodenteilen, der Kathodenfall ist normal. Um den normalen Kathodenfall von seinem Entstehen aus dem anomalen Fall bis zu kleinen Stromstärken verfolgen zu können, mündet das Sondenrohr oberhalb der Mitte der Kathode in das Hauptrohr, die Sondenspitze befindet sich aber noch in einem Glimmlichtteil, der 3—4 cm von der Randzone entfernt liegt. Das Glimmlicht muß sich immer an den unteren Rändern der Kathode ablösen und gegen die Punkte 2 hin zusammenziehen. Das erreicht man dadurch, daß man das Anodenrohr ganz in der Nähe der Pt-Zuführungen ansetzt. Liegt es tiefer, löst sich das Glimmlicht manchmal auch an den oberen Enden ab, zieht sich also von oben nach unten hin zusammen, oder es ändert seine Ansatzstelle ruckartig und periodisch zwischen 1 und 2, wobei die Frequenz dieses Vorganges von der Glimmlichtlänge abhängt, oder es schwingt auf beiden Kathodenteilen um Punkte, die in der Verlängerung der Anode liegen.

Der Wert des normalen Kathodengefälles der sich an der neuen Kathode ergibt, ist für das Metall noch nicht charakteristisch, da er auch sehr stark von der Oberflächenschicht und damit also von der Vorgeschichte der Kathode abhängt. In Luft wird der Anfangswert infolge der Wasserhaut auf der Kathode wohl immer unterhalb der sich später ergebenden Werte liegen. Wie die Kurve 1 zeigt, ist der normale Kathodenfall noch nicht ganz konstant, er hängt noch etwas von der Stromstärke ab, denn der links von *P* verlaufende geradlinige Teil der Kurve ist gegen die Abszissenachse schwach geneigt. Jedem Kathodenstück entspricht ein bestimmter normaler Kathodenfall, der einen um so höheren Wert hat, je weiter entfernt der Teil von den Platinzuführungen liegt.

Die Kurve 2 gibt die Messung wieder, unmittelbar nachdem die Zelle selbst in flüssige Luft getaucht wurde. Der normale Kathodenfall ist dadurch sprunghaft um 16 Volt gestiegen. Es ist dieselbe Erscheinung, die Schaufelberger beim Eintauchen der Ausfrierflasche in flüssige Luft beobachtet hat. Er wies auch darauf hin, daß einer noch größeren Trockenheit des Gases als sie bei seinen Messungen erreicht wurde, ein noch höherer Wert des Kathodenfalles entsprechen wird. Hier ergab



sich schon unmittelbar nach dem Eintauchen der Zelle für Cu ein Wert von 380 Volt, der sich durch noch größere Trockenheit der Luft noch weiter erhöhen ließ. Der geradlinige Teil der Kurve 2 zeigt eine fast vollkommene Unabhängigkeit des normalen Kathodenfalles von der Stromstärke. Die Abhängigkeit, die noch bei der Kurve 1 zu bemerken ist, deutet also auf die Neigung der Kathode hin, höhere Kathodenfallwerte anzunehmen.

Den Einfluß des Glühens der Kathode zeigt die Fig. 4. Die Kurven 1—7 (Kurve 6 ist nur durch die, mit einem Kreuz gekennzeichneten Meßpunkte gegeben, sie fällt fast mit der Kurve 5 zusammen) entsprechen der Reihe nach immer stärker entgasten Zuständen der Kathode. Mit zunehmender Entgasung steigt also der Kathodenfall.

Nach dem letzten Glühen, entsprechend der Kurve 7, blieb die Zelle 24 Stunden unter dem Druck, bei dem gemessen wurde, sich selbst überlassen. Das Ergebnis der darauf folgenden Messung zeigt die Kurve 8. Der Kathodenfall ist unter dem Einfluß des Gases, das die Kathode neu beladen hat, wieder zurückgegangen.<sup>1)</sup> Beginnt man jetzt wieder die Kathode zu glühen, wiederholen sich die Erscheinungen. Mit steigender Entgasung wächst der Kathodenfall und geht unter der Einwirkung des Gases wieder zurück. Das Verhalten des Kathodenfalles gegenüber der Entgasung der Kathode ist also rein äußerlich betrachtet gerade entgegengesetzt dem Verhalten, das eine geglühte Metallfolie in bezug auf Messungen des lichtelektrischen Effektes<sup>2)</sup>, der roten Grenze der Lichtelektrizität<sup>3)</sup> und der  $\delta$ -Strahlung<sup>4)</sup> zeigt. Der Vergleich wird durch die folgende Beobachtung noch deutlicher. Unter dem Einfluß der Entladung tritt auch eine Entgasung der Kathode ein. Sehr deutlich zeigt sich das später bei der Untersuchung einer dünnen Platin-Kathode. Nun bemerkt man oft<sup>5)</sup> kurze Zeit nach der

1) Bei dem letzten Glühen (Kurve 7) brannten beide Teile der Kathode etwas unterhalb der Mitte durch. Infolge der kleineren Glimmlichtlänge beginnt der anomale Kathodenfall schon bei kleinerer Stromstärke, die Kurven 7 und 8 sind deshalb nach links verschoben.

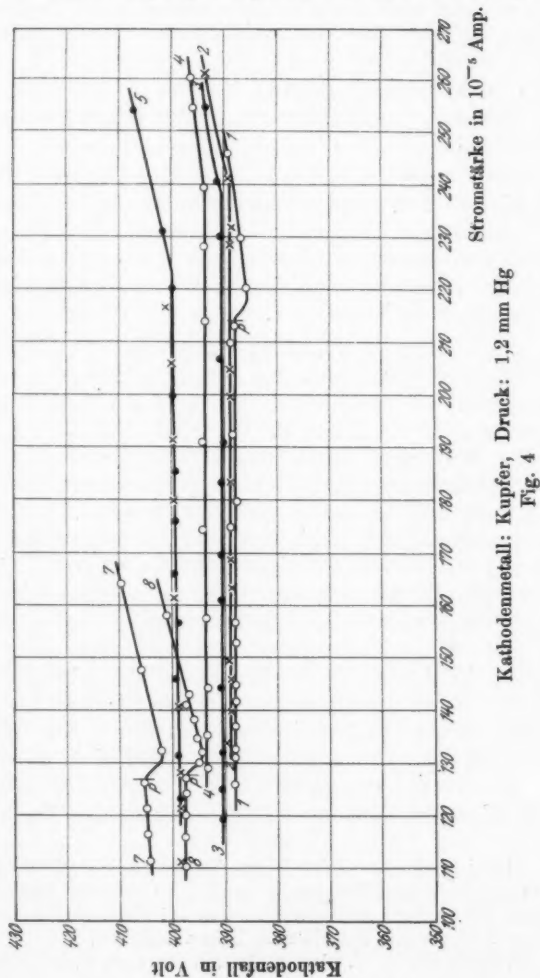
2) M. Sende u. H. Simon, Ann. d. Phys. 65, S. 697. 1921.

3) R. Suhrmann, Ann. d. Phys. 67, S. 43. 1922.

4) S. Matthes, Ann. d. Phys. [5] 2. S. 631. 1929.

5) Vgl. auch Schaufelberger, a. a. O.

Zündung der Entladung eine geringe Erniedrigung des Kathodenfalles. Dieser Erniedrigung entspricht der rasche Anstieg der



lichtelektrischen Empfindlichkeit und der Emission der  $\delta$ -Strahlung und die Verschiebung der roten Grenze der Licht-

elektrizität nach dem langwelligeren Gebiet nach dem ersten kurzen Glühen der Metallfolie.

Das ganze Verhalten des Kathodenfalles gegenüber der Entgasung der Kathode war zu erwarten. An der Kathode tritt, hauptsächlich unter dem Einfluß der auftretenden positiven Ionen, eine Emission von Sekundär-Elektronen ein. Es muß daher der Kathodenfall mit der Fähigkeit der Kathode zusammenhängen, Sekundär-Elektronen auszusenden. Mit Abnahme dieser Fähigkeit muß er ansteigen. Bei den lichtelektrischen Versuchen hat sich ergeben, daß das erste kurze Glühen der Folie, die an der Oberfläche haftende Gasschicht beseitigt, die die Elektronen an ihrem Austreten aus dem Metall stark hindert. Deshalb steigt die lichtelektrische Empfindlichkeit bis zu einem Höchstwert und die rote Grenze rückt gegen das langwellige Gebiet vor. Die Erleichterung des Elektronenaustrittes bedingt bei der Glimmentladung eine Erniedrigung des Kathodenfalles. Mit weiterem Glühen der Folie tritt eine Verminderung des im Kathodenmetall gelösten Gases ein, und da die lichtelektrischen Erscheinungen vom Gasgehalt stark abhängen, muß mit seiner Verminderung auch ein Zurückgehen der lichtelektrischen Empfindlichkeit und ein Wandern der roten Grenze gegen das kurzwellige Gebiet beobachtet werden. Durch die Entgasung steigt der Kathodenfall, was auf ein Zurückgehen der Elektronenemission hinweist. Es spielt also für den Mechanismus der Glimmentladung das in der Kathode gelöste Gas eine große Rolle.

Die Emission der  $\delta$ -Strahlen zeigt bei der Entgasung der Folie dasselbe Verhalten wie die lichtelektrische Emission. Ein Vergleich mit dem Verhalten des Kathodenfalles führt zu den gleichen Ergebnissen.

Eine Erniedrigung des Kathodenfalles wenige Minuten nach dem Zünden der Entladung ist nur manchmal zu beobachten gewesen, meist erhöhte er sich sofort nach dem Einschalten des Stromes. Die Beseitigung der an der Metalloberfläche adhärierenden Gasschicht kann sich bei den Kathodenfallmessungen nicht so rein äußern wie bei den lichtelektrischen Untersuchungen. Der Wert des Kathodenfalles in schwach feuchter Luft ist viel kleiner als der in trockner Luft. Unter dem Einfluß der Entladung wird die Wasserhaut der Kathodenoberfläche zerstört und der Feuchtigkeitsgehalt in

der Zelle vermindert. Damit tritt eine Erhöhung des Kathodenfalles ein, die die kleine Erniedrigung, bedingt durch die jetzt erleichterte Elektronenemission, ganz überdecken kann.

Bei den Untersuchungen konnten nebenbei noch recht interessante Beobachtungen gemacht werden. Bei großen Stromstärken (anomaler Fall) war im Lautsprecher ein gleichmäßiges Rauschen zu hören, oft überlagert von einem plötzlich eintretenden Prasseln und Zischen. Mit dem Einsetzen dieses heftigen Geräusches stiegen die Stromstärke und der Kathodenfall, und das Leuchten des Glimmlichtes wurde intensiver. Besonders stark waren diese Erscheinungen an ganz neuen Kathoden und kurz nach dem Einschalten des Stromes zu bemerken. Mit der Dauer der Entladung, oft auch nach einem Glühen der Kathode oder nach dem Eintauchen der Zelle in flüssige Luft, wurde dieses heftige Geräusch immer seltener, damit die Konstanz der Instrumentenausschläge immer besser. Mit der Verminderung des *gleichmäßigen* Rauschens, das übrigens die Konstanz der Ausschläge nicht beeinträchtigte, war immer ein Zurückgehen von Stromstärke und Kathodenfall verbunden.

Bei Verkleinerung der Stromstärke wurden die Geräusche immer leiser und meist schon vor Beginn des normalen Kathodenfalles unhörbar. Traten sie bei nicht vollständig bedeckter Kathode wieder auf, stieg die Stromstärke und die Glimmlichtlänge nahm zu. Der Elektrometerausschlag zeigte dabei eine Unruhe, aber so deutlich wie beim anomalen Fall ließ sich nicht beurteilen, ob mit den Geräuschen eine Verkleinerung oder eine Vergrößerung des Ausschlages verbunden war. Mit dem Eintreten der Ruhe im Lautsprecher stellten sich auch die früheren Werte der Stromstärke und der Glimmlichtlänge wieder ein.

Die geschilderten Erscheinungen, die meist dem sehr stark anomalen Gebiet angehören, werden vermutlich durch die Vorgänge an der Kathode, z. B. durch das Auslösen der Elektronen durch die auffallenden Ionen und durch Gasausbrüche an der Metalloberfläche verursacht.

Verkleinert man bei normalem Kathodenfall die Stromstärke rasch, so bemerkt man, daß das Glimmlicht eine gewisse Trägheit hat. Es zieht sich erst rasch zusammen, aber weiter als es der neuen Stromstärke entspricht und dehnt sich dann

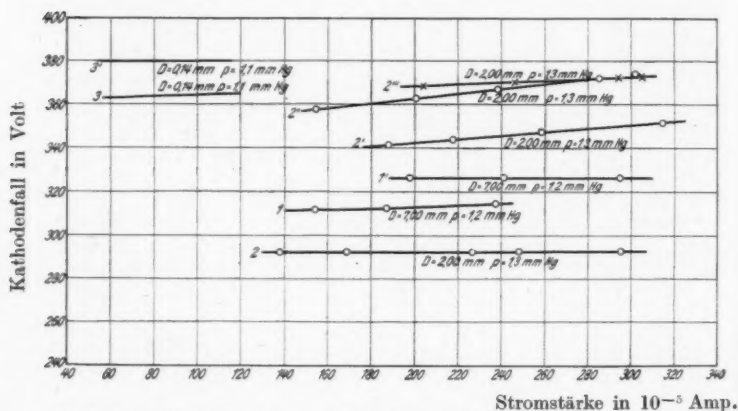
wieder aus. Gleichlaufend damit erhöht sich bei Verminderung der Stromstärke der normale Kathodenfall etwas um mit dem Ausdehnen des Glimmlichtes auf den alten Wert zurückzukehren. Manchmal bemerkt man auch eine Änderung der Glimmlichtlänge ohne daß sich die Stromstärke merklich ändert. Besonders deutlich zeigt sich das, wenn das Glimmlicht fast die ganze Kathode bedeckt. Es wechselt dann das Aussehen der Entladung zwischen dem Aussehen bei normalem und bei anomalem Kathodenfall.

Damit hängt vielleicht auch der eigenartige Verlauf der Kurven 1, 7 und 8 der Fig. 4 zusammen. Mit abnehmender Stromstärke (anomaler Fall) nimmt der Kathodenfall ab, geht durch ein Minimum, steigt wieder an und bleibt dann konstant. Der normale Kathodenfall wird also dabei unterschritten. Der Punkt *P* einer Kurve entspricht dem Ablösen des Glimmlichtes an den unteren Enden der Kathode, von hier aus zeigt also die Entladung ein Aussehen, wie es dem normalen Kathodenfall entspricht. Wird die Kurve unmittelbar darauf in umgekehrter Richtung durchlaufen, die Messung mit kleinen Stromstärken begonnen, zeigt sich entweder derselbe Verlauf, oder das Verhalten ist ganz normal, der Kathodenfall konstant bis zur vollständigen Bedeckung der Kathode, um von hier ab mit wachsender Stromstärke anzusteigen.

Für die Untersuchungen wurden hauptsächlich Kupferdrähte von 0,14 und 0,35 mm Durchmesser verwendet. Günther-Schulze<sup>1)</sup> folgert aus Betrachtungen über die Raumladungsformeln für ebene und zylindrische Kathoden eine Abhängigkeit des normalen Kathodenfalles von dem Krümmungsradius der Kathode und findet auch durch orientierende Messungen, daß er nicht unwesentlich steigt, wenn der Krümmungsradius klein gegen die Dunkelraumdicke wird. Für die Untersuchungen des Einflusses der Entgasung der Kathode auf den Kathodenfall spielt das zwar keine Rolle, es wurden aber trotzdem auch einige Messungen an verschiedenen dicken Kathoden ausgeführt. Das Ergebnis zeigt die Fig. 5. Bei den Messungen 1, 2, 3 ist der Feuchtigkeitsgehalt des Entladungsrohres wohl noch zu verschieden, um die Werte miteinander vergleichen zu können. Ein Vergleich ist aber vielleicht schon nach dem Eintauchen der Zelle in flüssige Luft, also bei den Messungen 1',

1) A. Günther-Schulze, *Zeitschr. f. Phys.* 20. S. 1. 1923.

2', 3' möglich. Dabei zeigt sich, daß der Kathodenfall mit kleiner werdendem Krümmungsradius ansteigt. Aber diese Abhängigkeit ist sicher zum größten Teil, vielleicht sogar vollständig, nur durch die verschiedene Oberflächenbeschaffenheit der Kathode vorgetäuscht. Wie die Geraden 2', 2'', 2''', er-



Kathodenmetall: Kupfer,  $D$  = Durchmesser der Kathode,  $p$  = Gasdruck

1 } Messungen an den neuen Kathoden, kurze Zeit nach ihrem  
2 } Einsetzen in die Zelle. Die Zelle taucht nicht in flüssige  
3 } Luft.

1' } Messungen nach dem Eintauchen der Zelle in flüssige Luft.  
2' } (3' ist der Fig. 3 entnommen)  
3' }

2' } Kurze Zeit nach dem Einschalten,  
2'' } nach 60 Min. Entladungsdauer,  
2''' } nach 90 Min. Entladungsdauer.

(3' und 3 sind der Fig. 3 entnommen)

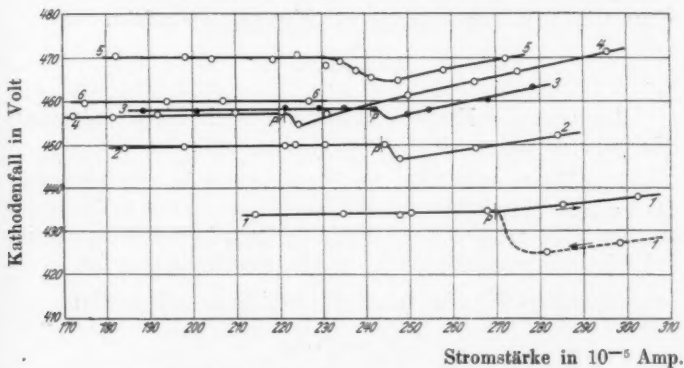
Fig. 5

kennen lassen, nähert sich der Wert der 2 mm dicken Kathode mit der Entladungsdauer dem Wert, den die 0,14 mm starke Kathode schon wenige Minuten nach dem Zünden der Entladung annimmt und während 3 Stunden unverändert beibehält. Der Anstieg des Kathodenfalles bei den Messungen 2', 2'', 2''' und der hohe Wert der Messung 3' können nur auf der Reinigung der Metalloberfläche und der Trocknung des Füllgases durch

die Entladung beruhen, die sich bei der starken Kathode nicht so schnell bemerkbar machen wie bei der dünnen Kathode. Auf Entgasung der Kathode kann dieses Verhalten nicht zurückgeführt werden, weil sich sonst gerade der Kathodenfall der dünnen Kathode vom Beginn der Entladung an erhöhen müßte. Die entgasende Wirkung der Entladung macht sich aber bei noch kleinerem Durchmesser bereits bemerkbar. Da sich bei jeder Kathode ein Gleichgewichtszustand zwischen Entgasung durch die Entladung und Neubeladung einstellen muß, würden Messungen an noch dünneren Kathoden eine starke Abhängigkeit vom Krümmungsradius ergeben.

#### b) Platin

Außer Kupfer wurde noch Platin als Kathodenmetall verwendet. Die dabei erhaltenen Ergebnisse stimmen mit denen für Kupfer vollkommen überein, der Einfluß der Ent-



Kathodenmetall: Platin, Druck: 1,0 mm Hg

Fig. 6

gasung der Kathode auf den Kathodenfall zeigt sich noch viel deutlicher. Es macht sich deshalb auch die entgasende Wirkung der Entladung bei Platin schon früher bemerkbar als bei Kupfer. An einer 0,15 mm starken Kathode wurde z. B. innerhalb von 120 Min. ein Anstieg des normalen Kathodenfalles von 400 Volt auf 457 Volt beobachtet, der zum weitaus größten Teil auf eine Entgasung der Kathode zurückzuführen ist. Nach dem Aus-

schalten des Stromes wurde der Anstieg durch das Gas wieder rückgängig gemacht.

Bei den Untersuchungen an Platin fällt noch eine merkwürdige Erscheinung auf. In der Fig. 6 entsprechen wieder die Kurven der Reihe nach immer stärker entgasten Zuständen der Kathode. Nach sehr starkem Glühen kommt es vor, daß die zugehörige Kurve tiefer liegt als Kurven, die weniger stark geglühten Zuständen der Kathode angehören. Es zeigt sich das bei den Meßergebnissen 6, weniger deutlich bei 4, etwas auch schon bei 6 der Fig. 4, in welcher Kurven 5 und 6 fast zusammenfallen. In diesem Verhalten äußern sich wohl mit die Schwierigkeiten dieser Untersuchungen, denn es liegt in der Natur der Glimmentladung begründet, daß die Messungen nicht in hohem Vakuum ausgeführt werden können. Sie sind deshalb im Nachteil gegenüber den analogen lichtelektrischen Messungen und den Untersuchungen der  $\delta$ -Strahlung. Nach jedem Entgasen muß wieder Gas in die Zelle eingelassen werden, was aber wieder einer teilweisen Neubeladung der Kathode entspricht.

Als normale Kathodengefälle an noch nicht entgasten Kathoden ergaben sich folgende Höchstwerte:

Für Kupfer 398 Volt, für Platin 438 Volt. Sie sind um 23 bzw. 18 Volt höher als die Werte von Schaufelberger, was auf noch größere Trockenheit der Luft in der Zelle, als sie bei seinen Messungen erreicht wurde, zurückzuführen ist.

Günther-Schulze<sup>1)</sup> hat die Beziehung aufgestellt:

$$V_n = C \cdot \varphi.$$

$V_n$  = normaler Kathodenfall,  $C$  = Konstante, die nur von der Natur des Gases abhängt,  $\varphi$  = Ablöse-Arbeit der Elektronen. Die Gegenüberstellung der aus dieser Formel berechneten Werte mit den gemessenen, ergibt eine gute Übereinstimmung.

Metall:	berechnet ( $C = 99$ ):	gemessen:
Cu	396	398
Pt	436	438

1) A. Günther-Schulze, Zeitschr. f. Phys. 24. S. 52. 1924.



### **Zusammenfassung**

An den Vorgängen an der Kathode einer Glimmentladung ist das im Kathodenmetall gelöste Gas beteiligt. Der Kathodenfall steigt bei der Verminderung dieses Gases und geht bei Neubeladung der Kathode wieder zurück. Da er mit der Fähigkeit der Kathode Sekundär-Elektronen auszusenden zusammenhängt, erklärt sich sein Verhalten aus den bekannten Erscheinungen der lichtelektrischen Messungen an geglühten Metallfolien.

Es sei mir gestattet, dem Direktor des Phys. Institutes, Hrn. Prof. Dr. H. Dember auch an dieser Stelle meinen Dank für die Anregung zu dieser Arbeit und für die stete Förderung, die er ihr zuteil werden ließ, auszusprechen.

Dresden, Physikal. Institut der Sächsischen Technischen Hochschule, Juni 1923.

(Eingegangen 23. August 1929)

---

# Über die effektive und die reversible Permeabilität

Von G. J. Sizoo

(Mit 5 Figuren)

1. Bringt man einen ferromagnetischen Körper in ein magnetisches Feld, das durch einen Gleichstrom mit einem darauf superponierten Wechselstrom erzeugt wird, so beschreibt der den magnetischen Zustand des Körpers darstellende Punkt während einer Periode des Wechselstroms, im  $BH$ -Diagramm eine kleine, ungefähr ellipsenförmige Hysteresisschleife (Fig. 1) Die Abszissen der Scheitel dieser Schleife sind  $H_1 + \frac{1}{2}\Delta H$  und  $H_1 - \frac{1}{2}\Delta H$ , wenn  $H_1$  der Wert des Feldes ist, welcher dem Gleichstrom allein entspricht, und  $\frac{1}{2}\Delta H$  die Änderung des Feldes, welche der Amplitude des Wechselstromes entspricht. Die Ordinaten der Scheitel seien  $B$  und  $B + \Delta B$ . Es wird dann der Quotient  $\Delta B / \Delta H$ , also die Neigung der Längsachse der Schleife, als die „effektive Permeabilität“ bezeichnet.<sup>1)</sup>

Wenn die Amplitude des Wechselfeldes sehr klein wird, so wird auch die Hysterese geringer und kann die Schleife mit immer größerer Annäherung als eine gerade Linie, also der Magnetisierungsprozeß als reversibel betrachtet werden. Die effektive Permeabilität nähert sich dabei einem Grenzwert an. Dieser Grenzwert der effektiven Permeabilität fällt mit der Größe zusammen, welche von Gans<sup>2)</sup> als die „reversible Permeabilität“ bezeichnet wurde.

Wenn das Gleichstromfeld Null ist, so fällt die effektive Permeabilität mit der gewöhnlichen Permeabilität ( $\mu = \frac{B}{H}$ ),

1) A. Campbell, Proc. Phys. Soc. **32**. S. 232. 1919–20.

2) R. Gans, Ann. d. Phys. **27**. S. 1. 1908; **29**. S. 301. 1909; **33**. S. 1065. 1910.

und die reversible Permeabilität mit der Anfangspermeabilität zusammen.

Die reversible Permeabilität wurde von Gans für Stoffe mit verschiedenen magnetischen Eigenschaften sehr eingehend untersucht. Er gelangte dabei zum Resultat, daß diese Größe als Funktion der Feldstärke in hohem Maße von der magnetischen Vorgeschichte abhängig ist, daß dagegen dieser Einfluß

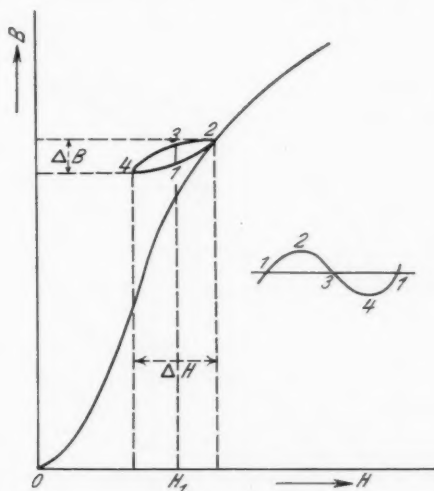


Fig. 1

der Vorgeschichte nur sehr gering ist, wenn man die reversible Permeabilität in Abhängigkeit der Magnetisierung betrachtet. Daß heißt also: *die reversible Permeabilität ist als eine eindeutige Funktion der Magnetisierung zu betrachten.* Allerdings enthalten die Messungen von Gans beträchtliche Abweichungen von diesem Gesetz, welche von Gans auf Inhomogenitäten des Materials zurückgeführt werden.

Es wurde vom Verf. vermutet, daß diese Abweichungen jedenfalls zum Teil damit zusammenhängen könnten, daß die Amplitude des Zusatzfeldes bei den Messungen von Gans nicht immer genügend klein war, um die Änderung der Magne-

tisierung als reversibel zu betrachten, d. h. um die gemessene effektive Permeabilität mit der reversiblen Permeabilität zu identifizieren. Nach dieser Vermutung würde das Gesetz von Gans um so genauer gelten, je geringer die Amplitude des Zusatzfeldes war. Während einer Untersuchung über die effektive Permeabilität hatte ich Gelegenheit, diese Vermutung

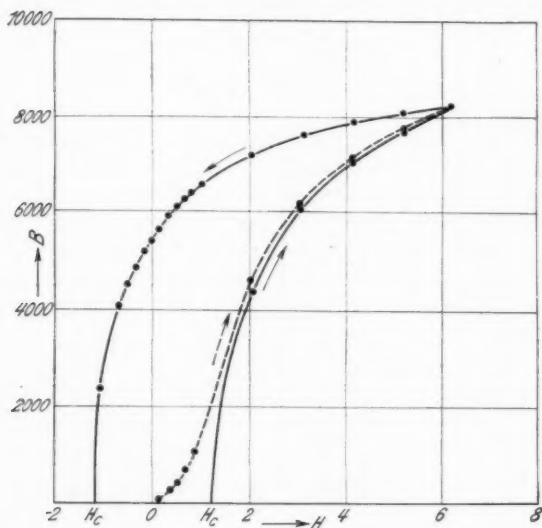


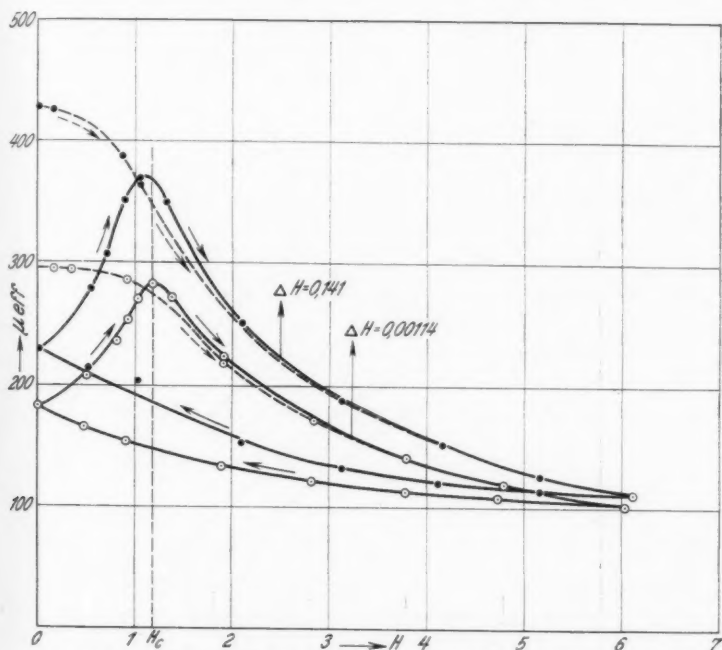
Fig. 2

zu prüfen und zu bestätigen. Ich möchte über die sich auf diese Frage beziehenden Messungen an dieser Stelle kurz berichten.

2. Die Messungen geschahen<sup>1)</sup> mit einem lamellierten Ring aus siliziertem Eisen (3 Proz. Si), welcher mit zwei getrennten Wicklungen versehen war. Durch die eine dieser Wicklungen wurde der Gleichstrom mit superponiertem Wechselstrom (500 Per.) gesandt. Die gegenseitige Induktion

1) Die Messungen wurden von Hrn. J. M. H. van Mierlo ausgeführt, wofür ich ihm auch an dieser Stelle danken möchte.

der zwei Wickelungen wurde nach einer von Campbell<sup>1)</sup> angegebenen Brückenmethode bestimmt für verschiedene Werte der Wechselstromamplitude und in Abhängigkeit des Gleichstromfeldes. Der Maximalwert des Gleichstromfeldes war 6,2 Gauss. An demselben Ring wurde ballistisch die zum selben



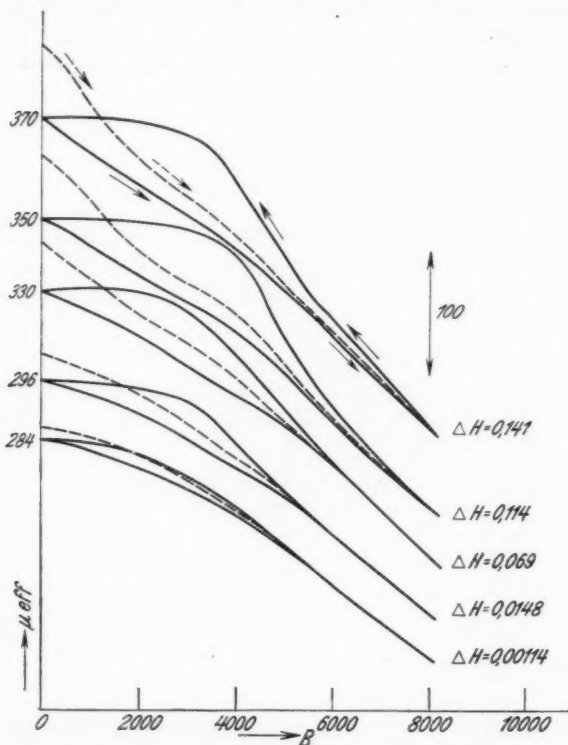
Effektive Permeabilität als Funktion der Gleichstromfeldstärke

Fig. 3

Maximalwert gehörige Hysteresiskurve aufgenommen (Fig. 2). Die Amplituden des Wechselfeldes waren 0,141, 0,114, 0,069, 0,0148, 0,00114 Gauss. In Fig. 3 sind die effektiven Permeabilitäten in Abhängigkeit von der Gleichstromfeldstärke für die größte und kleinste Amplitude des Wechselfeldes dargestellt.

1) A. Campbell, a. a. O.

Fig. 4 zeigt für alle Messungen den Zusammenhang zwischen der effektiven Permeabilität und der Induktion.<sup>1)</sup>



Effektive Permeabilität als Funktion der Induktion

Fig. 4

Aus dieser Figur ist ohne weiteres ersichtlich, daß, je geringer die Amplitude, um so geringer auch der Einfluß der

1) Um die Kurven nicht aufeinander fallen zu lassen, sind sie in vertikaler Richtung zueinander verschoben. Begreiflicherweise macht es fast keinen Unterschied, ob man die effektive Permeabilität als Funktion der Magnetisierung oder der Induktion betrachtet, weil mit genügender Annäherung  $B = 4\pi J$  gesetzt werden kann.

Vorgeschichte ist, wenn die effektive Permeabilität als Funktion der Induktion betrachtet wird. Um die Annäherung an das Gesetz von Gans auch zahlenmäßig zu verfolgen, wurden die Oberflächen der in Fig. 4 dargestellten flügel förmigen Figuren (zwischen den vollgezogenen Linien) ausgemessen. Die Oberflächen verhalten sich wie 13,8:12,5:8,7:5,24:2,02. Als ein

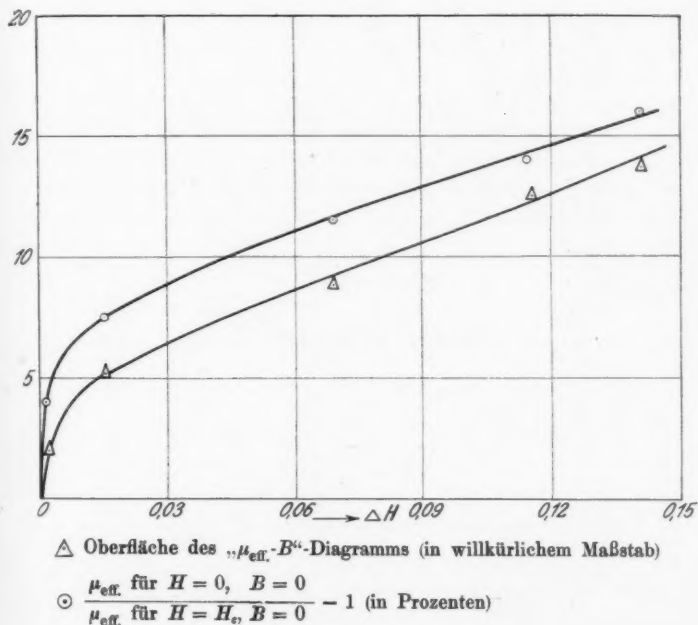


Fig. 5

anderer Maßstab wurde das Verhältnis gewählt zwischen den effektiven Permeabilitäten, welche im  $BH$ -Diagramm den Punkten  $H=0, B=0$  bzw.  $H=H_c, B=0$  entsprechen. Diese Verhältnisse sind 1,16, 1,14, 1,115, 1,075 und 1,04. In Fig. 5 sind diese Resultate zeichnerisch dargestellt. Beide Kurven zeigen, daß die Abweichungen vom Gesetz von Gans bei unendlich kleiner Amplitude verschwinden, aber bei endlicher Amplitude anfänglich schnell, danach langsamer an-

wachsen. Das Gesetz gilt also genau nur im Grenzfall einer unendlich kleinen, oder jedenfalls äußerst geringen Amplitude des Magnetisierungsprozesses. Wie gering diese Amplitude sein soll, folgt z. B. daraus, daß bei der letzten Messung, wobei  $\Delta H = 0,00114$  war, für  $B = 2000$ , die effektive Permeabilität etwa 270 betrug, also  $\Delta B = 0,3$ . Obwohl die Induktionsänderung also nur 0,15 pro mille betrug, zeigten doch die Werte der Permeabilität, welche zu demselben  $B$ -Wert, aber zu verschiedenen Ästen der Hysteresekurve gehörten, einen Unterschied von  $3\frac{1}{2}$  Proz. Wenn man, was nicht sehr unwahrscheinlich scheint, die Gültigkeit des Gansschen Gesetzes als ein Kriterium der Reversibilität des Magnetisierungsprozesses ansehen darf, so würde man aus diesen Messungen schließen dürfen, daß diese Reversibilität auch nur im Grenzfall erreicht wird.

Eindhoven, Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Juli 1929.

(Eingegangen 28. August 1929)

*Berichtigung zu der Arbeit:*

„Beitrag zur  $h$ -Bestimmung“ von H. Feder, Ann. d. Phys., 5. Folge, Bd. 1, Heft 4, 1929. Auf S. 512, Z. 5 muß stehen:

$$\frac{h}{e^{1/2}} = \sqrt[3]{\frac{2\pi^2}{e^3 \cdot \left(\frac{e}{m}\right) \cdot R_\infty}} \quad \text{statt} \quad \frac{h}{e^{3/2}} = \sqrt{\frac{2\pi^2}{e^3 \cdot \left(\frac{e}{m}\right) \cdot R_\infty}};$$

S. 512, Z. 12:

$$\frac{h}{e^{1/2}} = (1,7545 \pm 0,0008) \cdot 10^{-14} \quad \text{statt} \quad \frac{h}{e^{3/2}} = (1,7505 \pm 0,0008) \cdot 10^{-14},$$

S. 512, Z. 17 fehlt nach dem Wort „Universität“ das Wort „Würzburg“.



t  
r  
e  
e  
i  
t  
-  
e  
r  
n  
-  
s  
-  
n  
-  
-

re,

14,

g<sup>44</sup>.